Luminescenzuntersuchungen

an krystallinen und an glasigen Verbindungen aus dem System Zinkoxyd-Borsäure

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Herbert Friederich
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 1938
Tag der Promotion: 26. Januar 1939

Jena 1938

Universitäts-Buchdruckerei Gustav Neuenhahn, Jena

Referenten: Prof. Dr. Tiede
Prof. Dr. Leuchs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Inhalt

Einführung: Seite

Struktur und Luminescenz im Zinkoxyd-Borsäure-System nach dem Stand der Forschung 7

Experimenteller Teil:

A. Darstellung und Luminescenzuntersuchung der krystallinen Körper des Zinkoxyd-Borsäure-Systems 10
I. Die Auswahl der stöchiometrischen Zusammensetzung 10
II. Allgemeines über die Darstellung der Schmelzen 11
III. Die Aktivierung mit Mangan 13
a) Zinkorthoborat 13
b) Zinkpyroborat 15
c) Zinkmetaborat 17
d) Der Einfluß von Veränderungen der Präparation, insbesondere des stöchiometrischen Verhältnisses und der Wärmebehandlung auf die Luminescenz 19
e) Die Beziehungen der einzelnen Zinkboratverbindungen zueinander 31
IV. Die Aktivierung mit Kupfer, Silber, Blei und Wismut 34
V. Die Luminescenz des reinen Zinkborats 35
VI. Versuche zur Verschiebung der Emissionsbanden der Zinkboratluminophore durch Einbau von Cadmium- und Berylliumoxyd . . 38
VII. Einige allgemeine chemische und physikalische Eigenschaften der Zinkboratluminophore 39
B. Die Luminescenzeigenschaften der glasigen Zinkborate 41

Theoretischer Teil:

A. Der Einbau des Mangans in das Zinkboratgitter 47
B. Die Phosphorescenz der Gläser 49

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543922_0135

Einführung

Struktur und Luminescenz im Zinkoxyd-Borsäure-System nach dem Stand der Forschung

Durch die Arbeiten von Tiede (1, 2), Schleede (3) und ihren Schülern konnten die von Lenard (4) entwickelten Vorstellungen besonders dahin erweitert werden, daß krystalline Struktur der Phosphore[1]) in allen bisher untersuchten Fällen als notwendig erkannt wurde. Diese krystallochemischen Vorstellungen haben sich als sehr fruchtbar erwiesen.

Die in diesem Zusammenhang gemachte Beobachtung, daß glasiges, im Druckofen geschmolzenes Zinksulfid in diesem Zustand fast gar keine, nach Entglasung jedoch gute Phosphorescenz zeigt, ließ es wünschenswert erscheinen, allgemein die Luminescenzfähigkeit von Gläsern zu untersuchen. Eine solche Untersuchung war um so wichtiger, als man hoffen konnte, auf diese Weise weitergehende Aufklärung über das Wesen des Glaszustandes einerseits und der Luminescenzerscheinungen andererseits zu erhalten.

So wurden von vielen Forschern technische Gläser auf ihre Luminescenzeigenschaften untersucht, doch hat erst die in der Tiedeschen Schule ausgeführte Arbeit von Dobischek (5) einen tieferen Einblick in das Wesen der Glasluminescenz ermöglicht. Dobischek konnte an seinen eigens zu diesem Zweck hergestellten und mit geringen Mengen von Schwermetallen aktivierten Gläsern zeigen, daß auch diesen Leuchtsystemen eine gewisse Feinstruktur zuerkannt werden muß.

In der Arbeit von Dobischek sind bereits Zinkboratgläser[2]) in die Untersuchung miteinbezogen worden. Unabhängig davon

1) Unter einem „Phosphor" versteht man bekanntlich einen Stoff, der die Fähigkeit hat, nach Erregung, z. B. mit kurzwelliger Strahlung, in einem für ihn typischen Licht nachzuleuchten, zu „phosphorescieren". Da bei den im folgenden behandelten Leuchtsystemen aber auch Fluorescenz ohne begleitende Phosphorescenz vorkommt, wählt man zweckmäßig für die Bezeichnung der allgemeinen Leuchterscheinung den Ausdruck „Luminescenz". Damit wird dann das ganze Gebiet umschrieben, zumal bei vielen Leuchtsystemen sich die beiden Erscheinungsformen der Luminescenz weder in der Praxis noch in der Theorie klar trennen lassen (vgl. z. B. Riehl: Angew. Chem. **51** [1938] 300).

2) Obwohl es sich, wie später gezeigt wird, bei diesen Gemischen keineswegs immer um bestimmte Verbindungen, d. h. echte Borate, handelt, sollen sie der Einfachheit halber doch immer als Zinkborate oder als Zinkboratgläser bezeichnet werden.

stellte zur gleichen Zeit Cohn (6) an einem Zinkboratglas (45,5% Zinkoxyd und 54,5% Bortrioxyd) mit Manganaktivierung besonders intensive Phosphorescenz nach UV-Erregung fest, und zwar eine bei etwa 400° auftretende Thermoluminescenz [3]). Debye-Scherrer-Diagramme dieser nachleuchtenden Gläser zeigten trotz langer Belichtungszeiten keine Andeutungen krystalliner Struktur.

Es sei aber schon an dieser Stelle hervorgehoben, daß ohne Zweifel die röntgenographisch zu erfassenden Strukturen durchaus nicht die Feinheiten ergeben, die den Phosphorescenzeffekten offenbar zugrundeliegen. So hat z. B. Deutschbein (7) festgestellt, „daß die Phosphorescenzspektren wesentlich empfindlicher für Gitterstörungen sind als die Debye-Scherrer-Aufnahmen, die eben nur die periodischen Eigenschaften einer großen Zahl von Molekülen wiedergeben". Ob die in neuester Zeit verschiedentlich angegebene Verfeinerung der röntgenographischen (8) und der elektronenoptischen (9) Methoden auch für Luminescenzuntersuchungen dienstbar gemacht werden kann, muß die Zukunft erweisen.

Unabhängig voneinander machten nun Curie (10, 11) und Kabakjan (12) mit Hilfe der leichten Entglasbarkeit [4]) des Zinkboratglases Untersuchungen über die Unterschiede, die zwischen der Luminescenz des glasigen und des krystallinen Produkts bestehen. Als Aktivator benutzten beide Verfasser Mangan, als Grundkörper wählte jedoch jeder eine andere auch von der von Cohn angegebenen Zusammensetzung abweichende Zinkboratmischung. Übereinstimmend stellten beide Verfasser einen sprunghaften Anstieg der Luminescenzintensitäten nach der bei etwa 800° durchgeführten Entglasung fest. Das nach erneuter Schmelzung bei etwa 1000° und schneller Abkühlung wieder glasige Produkt zeigte nur die schwache Anfangsluminescenz. Darüber hinaus stellte Kabakjan noch fest, daß das reine unaktivierte Produkt nach der Entglasung eine intensive blaue Luminescenz zeigt, und zwar ist die Fluorescenz schwächer und die Phosphorescenz stärker im Vergleich zu der Luminescenz des mit Mangan aktivierten Produkts. Auf Grund dieser stärkeren Phosphorescenz und auf Grund der Tatsache, daß die Luminescenzfarben beider Produkte vollkommen verschieden sind, glaubt Kabakjan schließen zu können, daß die blaue Luminescenz dem unaktivierten Produkt zukommt.

---

3) In einer neueren Arbeit (Phys. Rev. (2) **52** [1937] 254) kamen Cohn und Lind zu ähnlichen Ergebnissen bei Erregung durch Ra-Strahlen.

4) Diese leichte Entglasbarkeit der Zinkboratgläser hat sie sogar als geeignet zum Studium des Entglasungsvorganges selbst erkennen lassen (13).

In diesem Zusammenhang sind auch zwei Arbeiten mit mehr technischer Zielsetzung zu erwähnen, die in Patenten ihren Niederschlag fanden (14, 15). Auf der Grundlage des Zinkborats und des Cadmiumborats wurde hier die Aufgabe bearbeitet, einen brauchbaren gelb und rot und im Gemisch mit anderen Luminophoren weiß leuchtenden Stoff für den Fluorescenzschirm der Kathodenstrahlröhre zu schaffen. Auch hier ist der Aktivator Mangan, doch ist besonders bemerkenswert, daß die Mischungen nicht geschmolzen und dann entglast, sondern nur gesintert wurden und daß bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von Zinkoxyd zu Borsäure verschiedene Emissionsbanden erhalten wurden.

In vorliegender Arbeit wird von der guten Luminescenzfähigkeit des Zinkboratsystems Gebrauch gemacht, um die Beziehungen zwischen Luminscenz und glasigem Zustand einerseits und Krystallstruktur andererseits zu untersuchen.

Experimenteller Teil

A. Darstellung und Luminescenzuntersuchung der krystallinen Körper des Zinkoxyd-Borsäure-Systems

I. Die Auswahl der stöchiometrischen Zusammensetzung

Unabhängig von Luminescenzfragen ist das System ZnO—B_2O_3 bereits von Mazzetti und de Carli (16, 17) untersucht worden. Diese Autoren ermittelten die Gleichgewichtsbeziehungen in den Metalloxyd-Borsäure-Systemen und legten die Existenzbereiche der stöchiometrisch definierten Verbindungen fest. In dem Bild 1 ist das Ergebnis der Untersuchung von de Carli (17) im System ZnO—B_2O_3 wiedergegeben.

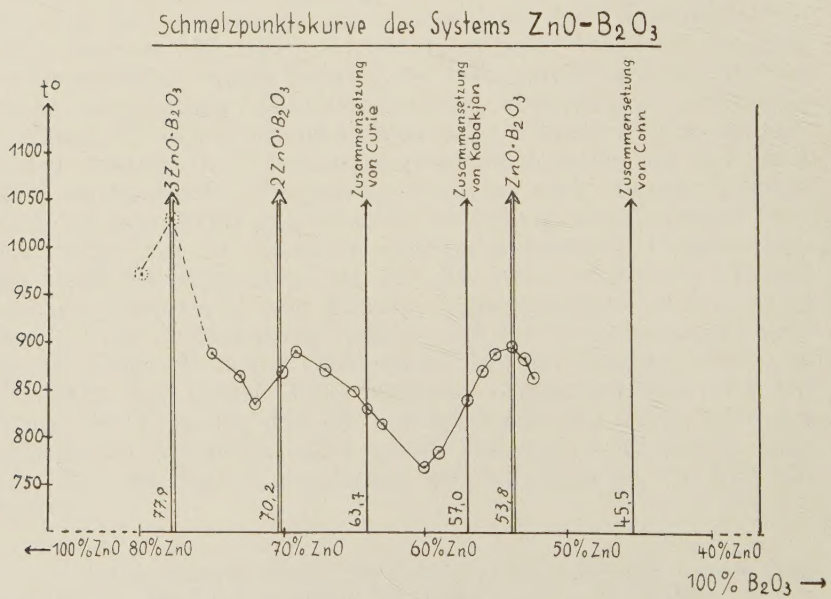

Bild 1

Die durch die ausgezogene Kurve verbundenen Punkte sind die von de Carli bestimmten Gleichgewichtstemperaturen. Man erkennt, daß sich die beiden Scheitelpunkte der Kurve bei den Zusammensetzungen des Metaborats $ZnO \cdot B_2O_3$ und des Pyroborats $2ZnO \cdot B_2O_3$ befinden. Die Untersuchung von de Carli berücksichtigt einen Zinkoxydgehalt bis zu 75%, da es in dem mit einer Chrom-Nickeldrahtwicklung elektrisch geheizten Ofen nicht möglich war, zinkoxydreichere Gemische zu schmelzen. Der Verfasser gibt jedoch an, daß die von 72% Zinkoxydgehalt an aufwärts stark steigende Krystallisationsgeschwindigkeit das Bestehen der Verbindung $3ZnO \cdot B_2O_3$, also des Orthoborats, äußerst wahrscheinlich macht. Zur Bestätigung dieser Annahme wurden unter Benutzung eines Platinofens und eines Pt-Pt-Rh-Thermoelements die Schmelzpunkte der beiden Borate $3ZnO \cdot B_2O_3$ (Zinkorthoborat) und 3,43 $ZnO \cdot B_2O_3$ (80% ZnO) bestimmt. Das Orthoborat zeigte einen Schmelzpunkt von $1030^0 \pm 10^0$ und das mehr ZnO enthaltende Produkt einen auf $970^0 \pm 10^0$ gefallenen. Diese beiden Schmelzpunkte sind in dem Bild 1 durch den gestrichelten Kurventeil an die Meßpunkte von de Carli angeschlossen. Wenn auch das Meßverfahren ein anderes war, so beweist doch der wieder absteigende Ast der Kurve das Bestehen des krystallinen Orthoborats.

Für die vorliegende Untersuchung wurden die stöchiometrisch definierten Verbindungen Ortho-, Pyro- und Metaborat in erster Linie berücksichtigt, zumal nach den Angaben de Carlis das Meta- und Pyroborat sowohl in glasigem als auch in krystallinem Zustand erhalten werden können.

II. Allgemeines über die Darstellung der Schmelzen

Das Ausgangsmaterial für die Versuche wurde durch Mischung von feingepulvertem Zinkoxyd mit Orthoborsäure gewonnen, wie das auch schon in einem amerikanischen Patent vorgeschlagen worden ist (18). Natürlich wurde hierbei der Wassergehalt der Orthoborsäure und der durch die Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdampf verursachte Verlust berücksichtigt. Es ergab sich, daß zu der stöchiometrisch notwendigen Menge von Orthoborsäure noch ein Zuschlag von 6,1% gemacht werden muß, um den bei der Bildung des Metaborats entstehenden Verlust auszugleichen.

Die Zinkoxydkomponente ist konstant, da sich bei 1200^0 nur 0,1% verflüchtigt (19) und die Versuche bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt wurden.

Beim Ortho- und Pyroborat liegen die Verhältnisse insofern anders, als bei höherem Oxydgehalt der Mischung die Flüchtigkeit der Borsäure vermindert ist, so daß der Zuschlag an Orthoborsäure niedriger gehalten werden kann. Die entsprechenden Zahlenwerte sind aus den Tabellen I bis III zu ersehen.

Die Bestandteile der jeweiligen Mischung wurden in den aus Bild 1 ersichtlichen und unter Berücksichtigung der vorstehend angegebenen Umstände veränderten Mengenverhältnissen eingewogen und mit geringen Mengen aktivierender Schwermetallsalze versetzt. Die in Platintiegel eingefüllten Mischungen wurden in einem elektrischen Ofen erhitzt. Oberhalb 900° trat Schmelzung ein, und die Schmelze wurde unter mehrfachem Bewegen etwa 20 Minuten bei 1000° gehalten. Die dann einheitliche Schmelze wurde, der Vorschrift von Kabakjan folgend, tropfenweise zwischen zwei starken Messingplatten (siehe Bild 2) ausgepreßt und auf diese Weise schnell abgekühlt.

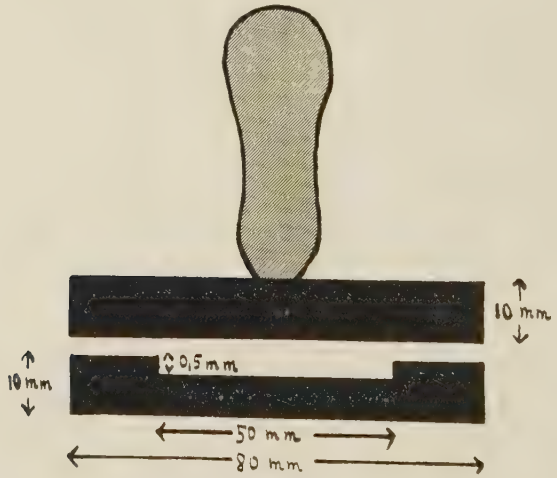

Bild 2

Hierbei waren die Messingplatten als kreisförmige Scheiben ausgebildet, deren eine mit einem Handgriff versehen und in deren andere eine 0,5 mm tiefe und 50 mm im Durchmesser betragende Vertiefung gedreht war, in die die Schmelztropfen gegossen wurden. Die so erhaltenen Glasplättchen hatten eine einheitliche Dicke von 0,5 mm und einen Durchmesser von 10 bis 20 mm. Der restliche Teil der Schmelze wurde durch Eintauchen des Tiegels in

kaltes Wasser abgeschreckt und erstarrte wie die Plättchen in den meisten Fällen glasig. Dieses Glas, das größtenteils schon durch das Abschrecken von Sprüngen durchzogen war, wurde nun durch mehrfaches Biegen des Platintiegels von diesem in Form von Glassplittern abgelöst. Unangenehm machte sich bei diesem Verfahren die starke Beanspruchung der Platintiegel bemerkbar, die nach längerer Benutzung zu teilweisem Aufreißen der Wandung führte, so daß alle benutzten Tiegel nach Abschluß der Versuche umgeformt werden mußten.

III. Aktivierung mit Mangan

Die geringe Menge des aktivierenden Schwermetalls im Luminophor, die ja in den weitaus meisten Fällen unter 2% Metallgehalt liegt, erfordert eine besonders gute Durchmischung des Grundmaterials mit dem Aktivator, um ein gleichmäßiges Leuchten zu erzielen. Diese Forderung, deren Erfüllung bei den nur gesinterten Luminophoren immer gewisse Schwierigkeiten bereitet, läßt sich bei der Herstellung der Zinkborate in besonders einfacher Weise verwirklichen. Da nämlich zunächst das Glas, also eine echte Lösung des Aktivators in seinem Grundmaterial, erschmolzen und dieses dann erst durch Entglasung in den kriystallinen Zustand übergeführt wird, ist die vollkommenste Mischung erreicht.

Als Aktivator der Zinkborate sowohl in ihrer glasigen als auch in ihrer krystallinen Form ist in den in der Einführung genannten Arbeiten entweder nur Mangan benutzt oder zum mindesten am ausführlichsten in seiner Wirkung untersucht worden. Curie nennt das Mangan „le luminogène de plus intéressant“ im Zinkborat. Mit dieser Ausdrucksweise will der Verfasser wohl andeuten, daß er Mangan für den wirksamsten Aktivator hält. In den erwähnten Patenten wird nur Mangan benutzt. Auch in den Zinksilikatluminophoren (20, 21) ist Mangan das wichtigste Phosphorogen, ebenso in den Cadmiumphosphaten (22).

a) Zinkorthoborat

7,422 g ZnO (de Haën) und 3,919 g H_3BO_3 (Merck), beide analysenrein, wurden in der angegebenen Weise zunächst unaktiviert zusammengeschmolzen. Die Temperatur betrug 1050 bis 1100°. Die Auspressung zwischen den Messingscheiben ergab aber nur krystalline Produkte. Auch Kühlung der Messingscheiben und

Steigerung der Temperatur der Schmelze bis auf 1450°[5]) änderte daran nichts. Der basische Anteil der Schmelze ist eben zu groß, als daß noch glasige Erstarrung möglich wäre. Auch schnelle Abkühlung der Schmelze im Platintiegel ergab unter diesen Umständen niemals glasige Erzeugnisse. Die Untersuchung des unaktivierten Produkts zeigte, daß die Intensität seiner Luminescenz äußerst gering war. Unmittelbare Bestrahlung mit der Eisenbogenlampe ergab ein äußerst schwaches Nachleuchten von nicht erkennbarer Farbe, und bei Erregung mit Kathodenstrahlen war auch nur schwaches rötliches Leuchten festzustellen.

Die Aktivierung mit Mangan wurde in der Weise durchgeführt, daß Manganochlorid in den berechneten Mengen als Pentahydrat $MnCl_2 \cdot 5H_2O$ (analysenrein von de Haën) in den Platintiegel miteingewogen und mitdurchmischt wurde. Der Manganmetallgehalt wurde auf die vor der Schmelzung vorhandene Menge berechnet. Er würde sich also bei der Schmelzung wegen des Wasser- und auch des Borsäureverlustes vergrößern. Da aber auch ein kleiner Teil des Mangans sich bei der Schmelzung verflüchtigt, dürften sich im Endergebnis diese Verluste etwa wieder ausgleichen. Im übrigen sind diese geringen Unterschiede in den Mengen der Aktivatoren ja ohne jede Bedeutung. Der Kürze halber sollen die

Tabelle I

(Zinkorthoborat)

(Jedesmalige Grundmischung: 7,422 g ZnO + 3,919 g H_3BO_3)

Nr.	Menge in g $MnCl_2 \cdot 5H_2O$	% Mn	Phosphorescenz	Kathodofluorescenz
P 143	—	0	äußerst schwach, Farbe nicht erkennbar[6])	schwach rötlich[6])
P 164	0,0008	0,002	äußerst schwach gelb	mittel gelblich
P 163	0,0041	0,01	schwach gelb	mittel gelb
P 160	0,0413	0,1	gut orange	gut gelborange
P 174	0,2063	0,5	gut orange	sehr gut rotorange
P 150	0,4126	1,0	mittel orange	sehr gut rotorange
P 166	0,6189	1,5	schwach rotorange	gut rot
P 161	0,8252	2,0	schwach rot	mittel rot
P 162	1,6504	4,0	sehr schwach rot	schwach rot

5) Der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. in Berlin sei auch an dieser Stelle für die Überlassung eines Platinbandofens mit Innenwicklung gedankt. 1400° konnten in diesem Ofen mühelos gehalten werden.

6) Die relativen Luminescenzintensitäten (äußerst schwach, schwach, mittel, gut, sehr gut) wurden durch Vergleich auch mit den in den folgenden Tabellen aufgeführten Präparaten festgelegt. Ebenfalls wurden die Farbtöne durch Vergleich festgelegt.

nachfolgenden Reihenversuche in Form von Tabellen angegeben werden. Hierzu ist allgemein zu bemerken, daß die Kathodophosphorescenz, d. h. das nach Erregung mit Kathodenstrahlen auftretende Nachleuchten, im allgemeinen als gleichläufig mit dem Nachleuchten nach Erregung mit Eisenbogenlicht gefunden wurde, so daß die Kathodophosphorescenz weder in Tab. I angegeben ist noch in den folgenden Tabellen besonders angegeben werden soll. Andererseits wurde gefunden, daß die Höchstwerte der Fluorescenz unter der Eisenbogenlampe in bezug auf ihren Mangangehalt mit den Höchstwerten der Fluorescenz im Kathodenstrahlrohr übereinstimmten. Da zudem auch durch das zwischen Eisenbogen und Präparat angeordnete Schwarzglasfilter immer noch ein wenig sichtbares Licht hindurchkam und die Feststellung sehr geringer Fluorescenzeffekte unmöglich machte, soll auf die gesonderte Angabe der Eisenbogenfluorescenz verzichtet werden.

Bei jedem der in Tabelle I angegebenen Präparate wurde versucht, ob sich durch eine Nacherhitzung des nur ausgegossenen oder abgeschreckten Produkts eine Luminescenzänderung bemerkbar machte, wie sie Kabakjan bei seinen allerdings eine andere Zusammensetzung aufweisenden Zinkboraten bezüglich der Intensität beobachtet hat. Die Präparate wurden bei 900 bis 1000° etwa eine Stunde lang nacherhitzt, und es zeigte sich, daß beim Zinkorthoborat durch Nacherhitzung keine Intensitätssteigerung eintritt.

Die Eigenfarbe der Präparate verschob sich mit steigendem Mangangehalt vom reinsten Weiß des unaktivierten bis zum hellen Braun des 4% Mangan enthaltenden Präparats. Die Tabelle I zeigt, daß die Höchstwerte der Phosphorescenz bei 0,1 bis 0,5% Mn und der Kathodofluorescenz bei 0,5 bis 1% Mn liegen. Dies sind erheblich höhere Konzentrationen der Phosphorogene (etwa 10- bis 100mal so viel) als sie die besten Zinksulfid- und Erdalkalisulfidluminophore aufweisen. Hinsichtlich der Luminescenzfarbe läßt die Tabelle erkennen, daß sich mit steigendem Mangangehalt die Emission nach Rot verschiebt, d. h. der violette Anteil des Spektrums verschwindet, der Rotanteil verstärkt sich, und dessen Grenze verschiebt sich nach dem ultraroten Gebiet hin.

b) Zinkpyroborat

Der zweite Scheitelwert in der Schmelzpunktskurve von de Carli liegt bei der Zusammensetzung $2ZnO \cdot B_2O_3$. Es wurden auch hier wieder zunächst ohne Manganzusatz die notwendigen Mengen Zinkoxyd und Borsäure gemischt und bei 1000° mehrmals ge-

schmolzen. Einige Tropfen der klaren blasenfreien Schmelze wurden dann zwischen den beiden Messingscheiben schnell abgekühlt, und es entstand, wenn man schnell genug arbeitete, ein vollständig klares Glas. Wenn die Abkühlung nicht schnell genug vonstatten ging, trat Rekrystallisation ein. Besonders schwierig war es, den noch im Tiegel verbliebenen Teil vollständig glasig zu erhalten. Dies gelang nur, wenn die Masse des abzukühlenden Glasflusses nicht so groß war und dann die Abkühlung durch Abschreckung des ganzen Tiegels in Wasser sich schnell genug durch die gesamte Masse fortsetzte. Sonst trat in dem noch rotglühenden Teil des Glases Rekrystallisation ein. Die mit Mangan aktivierten Gläser zeigten natürlich in dieser Hinsicht dieselben Eigenschaften, nur änderte sich ihre Eigenfarbe vom zartesten Rosa bis zum undurchsichtigen Braunrot. Die Entglasung wurde zunächst den Angaben von Kabakjan entsprechend vorgenommen. So wurden die Glasplättchen bei 600° entglast, wobei sie aber entgegen den Angaben Kabakjans [7]) ihre äußere Form größtenteils verloren. Da die äußere Form nicht blieb, mußten die entglasten Produkte zur physikalischen Untersuchung gepulvert werden, um Vergleiche anstellen zu können. Zur Herstellung der krystallinen Produkte wurden hauptsächlich die Glasstücke verwendet, die durch Abschrekken des gesamten Tiegels erhalten worden waren. Die Gläser wurden zunächst im Platintiegel oder auf einem Platinblech zwei Stunden bei 650° gehalten. Dann wurde ein Teil dieses so erhaltenen krystallinen Körpers eine Stunde lang bis kurz unterhalb des Schmelzpunkts erhitzt, d. h. auf fast 900°, wobei jedoch berücksichtigt werden mußte, daß die stark manganhaltigen Borate (etwa von 2% ab) einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt zeigten. Die Nacherhitzung auf diese hohe Temperatur wurde deshalb vorgenommen, weil Kabakjan angibt, daß erst nach einer derartigen Erhitzung die größte Luminescenzintensität erreicht wird. Die Ergebnisse der physikalischen Untersuchung sind in Tabelle II wiedergegeben.

Den Lenardschen Beobachtungen an anderen Phosphoren entsprechend zeigten die Präparate mit höherem Gehalt an aktivierenden Metall bessere Fluorescenzeffekte („Zentren kurzer Dauer"), Das Maximum der Fluorescenz lag bei etwa 1 bis 1,5% Mangangehalt, während die kräftigste Phosphorescenz schon bei dem zehnten Teil dieser Manganmenge erreicht wurde.

7) Seine Angaben gelten allerdings für eine andere Zusammensetzung, die erheblich ärmer an Zinkoxyd ist. Doch wird im folgenden gezeigt werden, daß die angebliche Beibehaltung der äußeren Form für diese Zusammensetzung noch viel weniger gilt.

Tabelle II

(Zinkpyroborat)

(Jedesmalige Grundmischung: 4,948 g $ZnO + 3{,}919$ g H_3BO_3)

Nr.	Menge in g $MnCl_2 \cdot 5H_2O$	% Mn	Entgl. Temp.°	Phosphorescenz	Kathodofluorescenz
P 184	—	0	650	keine	sehr schwach blau
P 106	—	0	900	äußerst schwach	schwach violett
P 126	0,0006	0,002	650	sehr schwach gelb	schwach gelb
P 127	0,0006	0,002	900	sehr schwach gelb	sehr schwach gelb
P 123	0,0032	0,01	650	sehr schwach gelb	mittel gelb
P 124	0,0032	0,01	900	schwach gelb	schwach orange
P 129	0,0160	0,05	650	schwach gelb	gut gelb
P 130	0,0160	0,05	900	mittel gelb	mittel gelbgrün
P 120	0,0320	0,1	650	mittel gelb	gut gelb
P 121	0,0320	0,1	900	sehr gut orange	gut gelborange
P 132	0,1598	0,5	650	schwach gelb	gut orange
P 133	0,1598	0,5	900	gut gelb	gut gelb
P 117	0,3196	1,0	650	schwach gelb	sehr gut orange
P 118	0,3196	1,0	900	gut gelb	gut gelbgrün
P 135	0,4794	1,5	650	schwach gelb	sehr gut orange
P 136	0,4794	1,5	900	mittel gelb	gut gelbgrün
P 114	0,6392	2,0	650	schwach gelb	gut orange
P 115	0,6392	2,0	900	schwach gelb	gut gelbgrün
P 111	1,2780	4,0	650	keine	gut rot
P 112	1,2780	4,0	900	keine	mittel gelbgrün
P 108	2,2380	7,0	650	keine	mittel rot
P 109	2,2380	7,0	900	keine	mittel gelbgrün

Die genauere Betrachtung der Luminophore im Kathodenrohr ergab, daß die Farbe der Emission bei einer Reihe von Präparaten sich aus grün und orange leuchtenden Teilchen zusammensetzte.

c) Zinkmetaborat

Zur Herstellung des Zinkmetaborats wurden die notwendigen Mengen Zinkoxyd und Borsäure wie üblich gemischt und geschmolzen, zunächst auch wieder ohne Aktivierung. Es zeigte sich, daß die bei 1000° erschmolzenen Produkte schon unter sehr milden Bedingungen glasig erstarren; der Tiegel mit der Schmelze brauchte nur außerhalb des Ofens langsam bei Zimmertemperatur

Tabelle III

(Zinkmetaborat)

(Jedesmalige Grundmischung: 4,069 g ZnO + 6,561 g H_3BO_3)

Nr.	Menge in g $MnCl_2 \cdot 5H_2O$	% Mn	Entgl. Temp.°	Phosphorescenz	Kathodofluorescenz
P 78	—	0	650	äußerst schwach	schwach blau
P 79	—	0	900	sehr schw. blauveil	schwach blau
P 58	0,0008	0,002	650	äuß. schwach grün	mittel gelbgrün
P 59	0,0008	0,002	900	schwach blaugrün	mittel blaugrün
P 56	0,0038	0,01	650	sehr schw. gelbgrün	mittel gelbgrün
P 57	0,0038	0,01	900	mittel grün	mittel grün
P 60	0,0191	0,05	650	schwach gelbgrün	gut gelbgrün
P 61	0,0191	0,05	900	gut grün	gut grün
P 64	0,0381	0,1	650	schwach gelbgrün	gut gelbgrün
P 65	0,0381	0,1	900	sehr gut grün	gut grün
P 62	0,0572	0,15	650	schwach gelbgrün	gut gelbgrün
P 63	0,0572	0,15	900	gut grün	gut grün
P 47	0,0763	0,2	650	schwach gelbgrün	gut gelbgrün
P 51	0,0763	0,2	900	gut grün	gut grün
P 45	0,3813	1,0	650	schwach gelbgrün	gut gelb
P 50	0,3813	1,0	900	mittel grün	sehr gut grün
P 81	0,7626	2,0	650	schwach gelb	gut orange
P 82	0,7626	2,0	900	schwach grün	gut grün
P 72	1,5252	4,0	650	sehr schw. orange	gut orange
P 73	1,5252	4,0	900	schwach grün	gut grün
P 83	2,6691	7,0	650	äuß. schw. orange	mittel rotorange
P 84	2,6691	7,0	900	äuß. schw. grün	mittel grün
P 74	3,8125	10,0	650	keine	mittel rotorange
P 75	3,8125	10,0	900	keine	mittel grün

zu erkalten. Es wurden aus Glasstücken zunächst ein zwei Stunden bei 650° entglastes und aus diesem ein bei 900° nacherhitztes Präparat hergestellt. Die Phosphorescenz des unaktivierten Produktes war zwar äußerst schwach, aber doch einwandfrei als blauviolett nach Eisenbogenerregung zu erkennen. Im Kathodenrohr zeigte das gleiche Produkt eine schwache violette Fluorescenz, die ebenso wie die Phosphorescenz des reinen Produkts stärker als die der unaktivierten Pyro- und Orthoborate war. Die Rekrystallisation der manganhaltigen Zinkmetaboratgläser, deren Eigenfärbung wieder alle Tönungen von Rosa bis Dunkelrot durchlief, wurde genau so vorgenommen, wie dies bereits bei den Gläsern der Zusammensetzung $2ZnO \cdot B_2O_3$ beschrieben worden ist. Die krystallinen Produkte, die

auf diese Weise erhalten wurden, zeigten auch wieder je nach ihrem Mangangehalt schwächere oder stärkere braune Eigenfarbe.

Die Tabelle III zeigt, daß wie bei den bisher beschriebenen Boraten auch beim Metazinkborat das Maximum der Phosphorescenz bei 0,1% Mangangehalt liegt, während das Maximum der Kathodofluorescenz erst bei 1% erreicht wird. Außerdem ist bei der Phosphorescenz ein klarer Intensitäts- und Farbunterschied zwischen den bei niedriger und den bei höherer Temperatur erhitzten Körpern zu erkennen, während im Kathodenstrahlrohr dieser Unterschied hauptsächlich nur noch in der Emissionslage zum Ausdruck kommt. Die nur bei 650° erhitzten Produkte zeigen in jedem Falle eine Emission, die in das rote Gebiet hinüberreicht, in scharfem Gegensatz zu den hocherhitzten Körpern. Auch zeigen die bei niederer Temperatur entglasten Präparate außer ihrem viel schwächeren Nachleuchten kein ausgesprochenes Maximum der Kathodofluorescenzintensität bei einem bestimmten Mangangehalt im Gegensatz zu den bei höherer Temperatur erhitzten. In ähnlicher Weise zeigen sich auch in dem mit steigendem Mangangehalt stattfindenden Emissionsfarbwechsel von Gelb zu Rotorange bei den schwächer erhitzten Produkten einige Unregelmäßigkeiten, die wahrscheinlich mit den Unregelmäßigkeiten der Intensität in ursächlichem Zusammenhang stehen. Ebenso wie bei den Pyroboraten (siehe Tabelle II) stellten sich auch hier sämtliche gelbgrün leuchtenden Zinkborate bis sogar zu dem schon gelborange leuchtenden mit 2% Mangan aktivierten Produkt als uneinheitliche Mischungen grüner und orangefarbener Teilchen heraus. Nur die mehr als 2% Mangan enthaltenden Präparate, die gelborange bis rotorange leuchteten, ließen diese Uneinheitlichkeit nicht mehr erkennen.

d) Der Einfluß von Veränderungen der Präparation, insbesondere des stöchiometrischen Verhältnisses und der Wärmebehandlung auf die Luminescenz

Ein Austausch des Anions in den benutzten Mangansalzen, Acetat statt Chlorid, ergab keinerlei Änderung der Effekte.

Die analytische Nachprüfung der Einwaagen wurde durch Analyse des Zinks als 8-Oxychinolat nach Berg (23) vorgenommen. Vorher wurde der Wassergehalt der Präparate mit durchschnittlich 0,3% ermittelt. Die zu analysierenden Produkte wurden im Achatmörser sehr fein gepulvert und dann im Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas mit siedender Salzsäure bis zur vollständigen Lö-

sung behandelt, was etwa zwei bis drei Stunden in Anspruch nahm. Die Lösung wurde mit Kalium-Natriumtartrat versetzt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann erkalten gelassen. Darauf wurde mit einer alkoholischen Lösung von Oxychinolin gefällt und anschließend auf 60° erhitzt. Der Endpunkt der Fällung machte sich an einer schön goldgelben Färbung der überstehenden Lösung bemerkbar. Jetzt wurde die Lösung nach dem Erkalten durch einen Gooch-Tiegel filtriert und bei 100 bis 105° oder bei 130° getrocknet. Analysiert wurden zunächst die Ortho-, Pyro- und Metaborate, aber auch Stoffe mit absichtlich größerem oder geringerem Zinkoxydgehalt. Die Analysenergebnisse sind in der folgenden Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV

(Analysenergebnisse)

(Alle Präparate eine Stunde lang kurz unterhalb ihres Schmelzpunktes erhitzt)

Nr.	Einw. in mg	Zinkoxychinolat in mg	% ZnO	Bemerkungen zu dem durch die Mischung beabsichtigten Verhältnis
P 319	85,0	309,6 (100°)	77,8	gemischt für $3ZnO \cdot B_2O_3$, also für 77,9 % ZnO-Gehalt
P 319	91,8	335,4 (100°)	78,0	
P 177	72,3	234,3 (100°)	69,9	gemischt für $2ZnO \cdot B_2O_3$, also für 70,2 % ZnO-Gehalt
P 77	97,8	227,1 (130°)	53,4	gemischt für $ZnO \cdot B_2O_3$, also für 53,8 % ZnO-Gehalt
P 67	99,3	251,6 (100°)	54,1	
P 318	72,3	243,3 (100°)	71,8	gemischt für 1,5 % mehr ZnO als $2ZnO \cdot B_2O_3$
P 79	57,5	141,6 (100°)	52,4	gemischt für 1,5 % weniger ZnO als $ZnO \cdot B_2O_3$

Tabelle IV zeigt, daß der ungenaueste Wert für den Zinkoxydgehalt um 0,4% von dem beabsichtigten Verhältnis abweicht. Die Genauigkeit der Einwaagen auf mindestens 10 mg reicht also bei weitem aus. Im allgemeinen kann man aber bei dieser Herstellungsweise mit einer Genauigkeit von 0,2% des Zinkoxydgehalts rechnen.

Die Frage nach dem etwaigen Einfluß, den geringe Unterschiede des Zinkoxydgehalts auf die Luminescenz ausüben, konnte schnell in negativer Weise beantwortet werden. Es zeigte sich nämlich, daß Abweichungen von dem Gehalt der echten Verbindung

in der Größe von etwa 1,5% nicht den geringsten Einfluß auf Farbe oder Intensität des betreffenden Luminophors ausüben.

Nachdem nun die drei charakteristischen Scheitelwerte der in Bild 1 gegebenen Schmelzpunktskurve des Zinkoxyd-Borsäure-Systems luminescenzchemisch in ihren Grundzügen untersucht worden waren, erhob sich die Frage, ob man nicht diese Aussagen durch Untersuchung irgendwelcher anderer charakteristischer Punkte des Diagramms verallgemeinern könnte. Da die außer den Maxima einzigen charakteristischen Punkte die Eutektika sind, sollten nun die Mengenverhältnisse der beiden Eutektika gemeinsam mit einem Metaborat, das größere Mengen überschüssiger Borsäure enthielt, luminescenzchemisch präpariert werden. Da bei den vorher untersuchten drei Boraten sich einheitliche Höchstwerte, und zwar für die Fluorescenz mit 1% und für die Phosphorescenz mit 0,1% Mangan ergeben hatten, brauchten die jetzt zu untersuchenden dazwischenliegenden Mengenverhältnisse nur in diesen beiden Mangankonzentrationen aktiviert zu werden. In gleicher Weise wurde auch je ein bestätigender Aktivierungsversuch an den von Curie und von Kabakjan angegebenen Mengenverhältnissen angestellt. Zu den in der Tabelle V angeführten Ergebnissen dieser Untersuchungen ist folgendes zu sagen: In der Spalte „Einwaage" ist das Mengenverhältnis angegeben, das durch die Mischung beabsichtigt wurde, in der Spalte „Analyse" dagegen das nach der Schmelzung und Entglasung tatsächlich vorhandene Verhältnis. In der Spalte „Luminescenz" sind die von den Luminescenzfarben und Intensitäten der entsprechenden „echten" Borate abweichenden Beobachtungen angegeben. Hierbei sind das Meta- und das Pyroborat jeweils durch die Buchstaben M und P gekennzeichnet. Diese Tafel bestätigt erstens die schon oben erwähnte Abweichung des Zinkoxydgehalts vom theoretischen Wert von durchschnittlich 0,2% und zweitens zeigt sie, daß bei schrittweiser Veränderung des Zinkoxydgehalts keine irgendwie geartete sprunghafte Änderung der Luminescenzeigenschaften eintritt, sondern daß diese kontinuierlich vor sich geht. Die Eutektika zeigen hierbei keine Besonderheit. Keines der irgendwie von den Mengenverhältnissen der Verbindungen abweichenden Präparate zeigte eine bessere Luminescenz als diese; meistens war die Luminescenz schwächer. Zu P 316 und P 53 in Tabelle V ist noch zu sagen, daß entgegen den Angaben von Kabakjan keineswegs bei Erhitzung ein langsames Opakwerden des Glases eintrat, sondern daß sich bei etwa 600° Krystallzentren bildeten, die sich langsam zu Sphärolithen auswuchsen. Die zur Entglasung erforderliche Temperatur ist so hoch, daß der Glaskörper ebenfalls entgegen den Angaben Kabakjans in jedem Falle vollständig seine Form verliert (siehe Anmerkung auf Seite 16).

Tabelle V

(Luminescenz der Stoffe mit von den echten Boraten abweichenden Mengenverhältnissen; alle Präparate eine Stunde lang bis kurz unter ihren Schmelzpunkt erhitzt)

Nr.	Einwaage	Analyse	% Mn	Luminescenz
P 188	0,701	—	0	äuß. schw. Phosph.; schw. viol. Kf. [8])
P 189	$ZnO \cdot B_2O_3$	—	0,1	Phosph. etwas ger. als M; Kf. gut grün
P 190	= 45 % ZnO	—	1,0	Phosph. mittel grün; Kf. gut grün
P 316	„Kabakjan“	56,8 % ZnO	0	Phosph. äuß. schw. viol.; Kf. schw. violett
P 53	=57,0 % ZnO	57,1 % ZnO	0,1	Phosph. wie M; Kf. wie M
P 180	1,286	—	0	Phosph. äuß. schw.; Kf. schw. violett
P 181	$ZnO \cdot B_2O_3$	60,3 % ZnO	0,1	Phosph. etw. ger. als M; Kf. gut gelbgrün
P 182	=60 % ZnO	—	1,0	Phosph. schw. gelbgrün; Kf. gut gelbgrün
P 323	„Curie“ =63,7 % ZnO	—	0,1	Phosph. gut gelbgrün; Kf. gut gelbgrün
P 177a	2,20	71,9 % ZnO	0	Phosph. äuß. schw. gelb; Kf. schw. rötlich
P 178	$ZnO \cdot B_2O_3$	—	1,0	Phosph. etw. ger. als P; Kf. wie P
P 179	=72 % ZnO	—	0,1	Phosph. etw. ger. als P; Kf. wie P

Die Tabellen I, II, III und V lassen klar erkennen, daß bei den mit Mangan aktivierten Zinkboraten hauptsächlich zwei Luminescenzfarben auftreten, Orange und Grün. Die Tatsache, daß die einzige außerdem vorkommende Farbe ein Gelbgrün ist, das sich als uneinheitliche Mischfarbe eines orange und eines grün leuchtenden Anteils erweist, läßt vermuten, daß diese beiden Farben durch eine verschiedenartige krystalline Struktur des Grundmaterials verursacht werden.

Um nun die Verschiedenheit des krystallinen Baues der Zinkborate je nach der Wahl der Darstellungsbedingungen näher zu erforschen, wurden Röntgenuntersuchungen gemacht, und zwar wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen von den Präparaten hergestellt. Die benutzte Röntgenapparatur war eine „Siemens Kristoflex Feinstrukturanlage“. Die Kamera hatte einen effektiven Radius von 57,3 mm, so daß die auf den Filmen gemessenen Abstände gleich den Glanzwinkeln waren. Da die Aufnahmen stets nur dem Vergleich dienten, wurde von einer Zugabe von Steinsalz zu den Aufnahmeproben abgesehen. Als Substanzträger dienten Glasstäbchen

8) Kf. = Kathodofluorescenz

von ungefähr 0,2 bis 0,3 mm Dicke, auf die das Material mit Kollodiumlösung aufgeklebt wurde. Bei allen Aufnahmen wurde der Objektträger gedreht. Gearbeitet wurde mit ungefilterter Eisenstrahlung bei 10 mA und 30 KV, wobei eine Belichtungszeit von etwa einer Stunde erforderlich war. Die röntgenographisch aufzunehmenden Präparate wurden in jedem Falle noch einmal staubfein im Achatmörser gepulvert und dann an das Stäbchen geklebt. Da es sich nur um Vergleichsaufnahmen handelte und die Dicke der beklebten Stäbchen ohnehin nur zwischen 0,3 und 0,4 mm schwankte, sind in den folgenden Tabellen die Glanzwinkel unkorrigiert, d. h. ohne Berücksichtigung der Haddingschen Beziehung, eingetragen.

Um festzustellen, ob die in geringen Mengen aus der Luft angezogene Feuchtigkeit irgendwelchen Einfluß auf die krystalline Struktur ausübt, wurde ein etwa zwei Monate an der Luft liegen gelassenes Metaborat und ein frisch hergestelltes röntgenographisch miteinander verglichen. Von den Metaboraten konnte man auf Grund ihrer leichten Zersetzbarkeit in Salzsäure annehmen, daß sie von allen Zinkboraten am stärksten durch Feuchtigkeit verändert würden. Es zeigte sich jedoch, daß beide Aufnahmen vollkommen identisch waren.

Außerdem soll noch vorweggenommen werden, daß in keinem Falle die Röntgenaufnahmen einen Einfluß des Mangangehaltes auf die Ausbildung der Krystallstruktur etwa im Sinne einer Linienverbreiterung erkennen ließen. Es wurden zur Klärung dieser Frage Aufnahmen des Meta-, Pyro- und des Orthoborats mit bis zu 10% ansteigendem Mangangehalt und verschiedenen Entglasungstemperaturen gemacht. Die Vergleiche mit den entsprechenden manganfreien und manganarmen Präparaten zeigten in jedem Falle vollkommene Identität. Die in den Tabellen aufgeführten Ergebnisse wurden größtenteils an den am besten luminescierenden, d. h. 0,1 bis 1% Mangan enthaltenden Präparaten gewonnen. Da der Mangangehalt jedoch auf die Struktur ohne Einfluß ist, wurde auf die Angabe der jeweiligen Konzentration verzichtet.

Die Tabelle VI läßt klar erkennen, daß die Strukturen des hocherhitzten, grünleuchtenden Metaborats und die des Orthoborats [9]) vollkommen voneinander verschieden sind, während das Pyroborat, das dritte echte Borat des de Carlischen Diagramms, keine neue Struktur zeigt, wie das auch schon auf Grund seiner uneinheitlichen Luminescenz vermutet wurde. Vielmehr enthalten das bei 900° nacherhitzte Pyroborat und auch das bei 650° ent-

9) Bei verschiedenen Temperaturen geglühte Orthoborate zeigten in jedem Falle das gleiche Röntgenbild.

Tabelle VI

(Glanzwinkellagen der Röntgendiagramme)

Metaborat 900°; A 16a	Orthoborat A 58	Metaborat 650°; A 31	Pyroborat 650°; A 51	Pyroborat 900°; A 43
ss[10]) 20,8				
s 21,7		s[10]) 22,0	ss 21,7	
	ss 24,7		ss 24,7	ss 24,8
	s 26,9		s 27,1	ss 26,9
	s 27,6	s 28,1	s 27,6	ss 27,6
ss 30,2		ss 29,8		
	ss 30,8	ss 31,2	ss 30,9	ss 30,6
	ss 31,7		ss 31,8	ss 32,0
	ss 32,3		ss 32,4	
s 32,9	ss 33,3	s 32,9	ss 33,4	ss 33,3
m 34,0	m[10]) 34,0	s 34,2	m 34,0	s 33,9
	ss 34,9		ss 35,0	ss 35,2
	m 35,7	s 36,0	m 35,8	s 35,8
s 36,6		s 36,6		ss 36,8
st[10]) 37,5	s 37,3	m 37,7	s 37,7	st 37,5
	ss 38,3			ss 38,2
	ss 39,4	ss 39,3	ss 39,3	ss 39,2
	s 41,2	ss 41,2	m 41,2	ss 41,2
ss 42,4				
	ss 42,9	ss 43,2	ss 43,0	ss 42,9
s 44,2		ss 44,0		ss 44,2
	s 45,6	s 45,7	m 45,6	s 45,6
	s 46,3		s 46,3	ss 46,3
	s 47,4	ss 47,8	s 47,5	ss 47,4
	ss 48,2		ss 48,2	
m 48,9	ss 49,0	s 49,0		s 48,8
	s 49,5	ss 49,7	s 49,5	
	ss 50,3	ss 50,7	ss 50,2	
	ss 51,6	ss 51,7	ss 51,2	
s 52,7	ss 52,7	ss 52,7	ss 52,7	ss 52,7
s 54,0	ss 54,1	ss 53,8	s 54,3	ss 53,9
	ss 55,3	ss 54,8	ss 55,5	ss 55,5
s 56,7		ss 56,7	ss 57,1	ss 56,4
m 58,6	s 58,6	s 58,7		m 58,4
m 60,3	m 60,4	s 60,5	m 60,6	m 60,3
m 62,9	ss 62,8	s 63,1		m 62,8
	ss 63,6		ss 63,7	
ss 64,5		ss 64,7	ss 64,5	
	ss 65,3	ss 65,3	ss 65,2	
	ss 66,1		ss 66,0	
st 67,2	s 67,2	m 67,3	ss 67,0	st 67,2
	ss 70,4	ss 69,6	ss 70,2	
m 71,1	ss 71,0	ss 71,3	ss 71,0	ss 71,0
	ss 72,8	s 73,0	s 72,8	ss 72,8

10) Die Intensität der Linien wurde geschätzt, und zwar bedeuten: ss = sehr schwach; s = schwach; m = mittel; st = stark.

Metaborat 900°; A 16a	Orthoborat A 58	Metaborat 650°; A 31	Pyroborat 650°; A 51	Pyroborat 900°; A 43
s 74,2	ss 74,2	ss 74,4	s 74,4	ss 74,2
s 75,4	ss 75,8	ss 75,8	s 75,9	ss 75,6
m 79,3	s 78,8	ss 79,0	s 78,7	s 79,3
	ss 80,0	s 79,6	ss 80,1	
s 80,7	ss 81,0	s 81,1	s 81,0	s 80,8
	ss 82,4	ss 82,8	ss 82,4	ss 82,4
m 83,3	ss 83,2	s 83,3	ss 83,4	s 83,3
	ss 84,3	ss 84,3	ss 84,3	
	s 85,3	ss 85,4	s 85,3	ss 85,2
s 87,1	ss 87,5	ss 87,4	s 87,3	ss 87,4
ss 88,8	s 89,1	ss 89,4	m 89,1	ss 89,0
m 90,8	ss 91,0	m 91,2		m 90,8
ss 91,9				
ss 93,4		ss 93,1		
m 94,7		m 94,8		m 94,7
	s 95,6		m 95,3	
	ss 97,0		s 97,0	
m 98,5	ss 98,6	m 98,5	ss 98,6	m 98,5
s 99,5		ss 100,0		
ss 101,2	ss 101,0	ss 100,8		
m 102,4	ss 102,6	m 102,4	ss 102,7	m 102,5
	ss 103,9		ss 103,7	
m 106,5	ss 106,2	s 106,7	s 106,2	m 106,4
ss 110,2				
ss 112,8			ss 112,5	
m 114,6	ss 114,7	m 114,6	ss 114,3	m 114,7
	ss 116,5		ss 116,3	ss 116,2
s 119,7		ss 120,4		ss 119,8
m 123,2	ss 123,5	ss 123,3	ss 123,7	ss 123,6
m 127,3	ss 127,2		ss 127,2	ss 127,3
	ss 129,5		ss 129,5	
m 132,8				ss 133,3
			ss 134,5	
s 135,5				
m 138,1				ss 138,4
	ss 139,3			
	ss 142,5		ss 142,0	
st 144,0				m 144,4
s 144,8				

glaste Metaborat einwandfrei sowohl die Linien des Orthoborats als auch die des bei 900° nacherhitzten Metaborats. Das bei 650° entglaste Pyroborat dagegen zeigt die Linien des Orthoborats so gut wie ausschließlich. Selbstverständlich tritt nun nicht jede Linie der beiden „Grundstrukturen“ in den anderen beiden Diagrammen auf, da ja die Intensität der einzelnen Linien in der Mischaufnahme im allgemeinen geringer ist, aber es sind doch weitaus die meisten

Linien der beiden Grunddiagramme in den anderen beiden Aufnahmen vorhanden. Im besonderen fehlen einige Linien des Orthoborats, was weiter nicht verwunderlich ist, da dessen Linien von vornherein nur eine geringe Intensität besitzen. Das Metaborat hat erheblich weniger und stärkere Linien, die auch alle in den Mischdiagrammen vorhanden sind.

Diese Aufnahmen bestätigten die Vermutung, daß die uneinheitlich orange und grün leuchtenden Präparate aus zwei verschiedenen, den zwei Grundfarben entsprechenden Krystallarten aufgebaut sind. Es zeigte sich, daß bei niedriger Entglasungstemperatur im Präparat der mengenmäßigen Zusammensetzung des Metaborats Krystalle des Orthoborats vorhanden sind, während sich bei höherer Nacherhitzungstemperatur eine vollkommen andere Struktur herausgebildet hat. Im Pyroborat dagegen ist bei niedriger Entglasungstemperatur ausschließlich das Orthoborat vorhanden, während bei höherer Temperatur auch die Linien des hoch erhitzten Metaborats auftreten.

Zur vollständigen Beantwortung der Frage nach dem Einfluß der verschiedenartigen Wärmebehandlung sollte zunächst versucht werden, das Metaborat bei möglichst niedriger Temperatur zu entglasen, da, nach den Röntgendiagrammen zu urteilen, begründete Aussicht bestand, daß bei niedrigerer Entglasungstemperatur als 650° nur noch Orthoborat auch aus dem Metaboratglas entstände.

Zu diesem Zweck wurde glasiges, mit 0,1% Mangan aktiviertes Zinkmetaborat längere Zeit auf einem Platinblech auf 500° erhitzt. Nach zwei Stunden zeigten sich noch keine Anzeichen von Rekrystallisation, das Glas war noch vollkommen klar geblieben. Zweistündige Erhitzung auf 550° brachte auch noch keine Veränderung. Erst oberhalb einer Temperatur von etwa 590° bildeten sich im erweichenden Glase kleine Krystallzentren in Form von Sphärolithen, die jedoch bei 600° nur eine sehr geringe Wachstumsgeschwindigkeit zeigten. Zunächst wurde unter der Eisenbogenlampe und im Kathodenrohr die Luminescenz dieser krystallinen Produkte kurz untersucht, und es zeigte sich eine rotgelbe Phosphorescenz und Fluorescenz, so daß sich die obige Annahme bestätigte [11]). Zur Erzeugung etwas größerer Mengen der orange leuchtenden Krystall-

11) Durch stufenweise Steigerung der Nacherhitzungstemperatur von 615° über 650, 700, 800 bis auf fast 900° und damit Erhöhung des grün leuchtenden und Verminderung des orange leuchtenden Anteils konnte eine Farbskala von einheitlich Orange über uneinheitlich Gelb bis einheitlich Grün erzeugt werden. Die röntgenographische Verfolgung dieser Farbverschiebung ergab ein Absinken des Orthoboratgehalts unter die im Röntgenbild erfaßbare Menge bei einer Temperatur zwischen 800 und 850°.

art wurde ein mit 0,1% Mn aktiviertes Zinkmetaboratglas vier Stunden lang auf 615° erhitzt. Es entstanden größtenteils vom Rande des Platintiegels her gewachsene Krystallitblöcke in dem sonst völlig klaren Restglase. Die Ergebnisse der röntgenographischen und der Luminescenzuntersuchung dieses und der im folgenden beschriebenen Präparate folgen später gemeinsam in Form von Tabellen.

Nachdem das Orthoborat aus dem Metaboratglas anscheinend durch Entglasung bei einer möglichst tiefen Temperatur isoliert werden konnte, wurde versucht, durch langsame Abkühlung des geschmolzenen Glases, also auf dem umgekehrten Wege, dasselbe zu erreichen. Die Schmelze befand sich in dem Platintiegel im Innern des großen Platinbandofens. Die Heizung wurde bei der Temperatur von 1000° abgeschaltet und die Schmelze in dem ein großes Wärmebecken bildenden Ofen langsam erkalten gelassen. Hierbei trat keinerlei Krystallisation ein. Diese ließ sich erst erzwingen, nachdem im Verlaufe der Abkühlung die Temperatur längere Zeit auf etwa 600 bis 700° gehalten worden war. Luminescenzfarbe und -intensität waren, von Spuren grüner Stellen abgesehen, dieselben wie beim entsprechenden Orthoborat.

Die Verhältnisse bei der Entglasung und sehr langsamen Abkühlung lagen beim Pyroborat ganz anders. Die Rekrystallisation des Glases trat zwar auch erst bei einer Mindesttemperatur von 600° ein, doch entstanden nicht Sphärolithe in sonst völlig klarem Glas, sondern es wurde eine allmählich sich verdichtende Trübung festgestellt, die mit einer Intensitätssteigerung der schon bei ganz kurzzeitiger Erhitzung aufgetretenen gelben Luminescenz parallel lief. Bei der Rekrystallisation behielt dies Glas auch einigermaßen seine äußere Form bei. Zum Strukturvergleich sollte das Deybe-Scherrer-Diagramm wieder herangezogen werden, doch zeigten einige unterrichtende Aufnahmen an Gläsern mit schon erheblicher mit dem Auge sichtbarer Trübung und gelber Luminescenz noch keine Linien. Daher mußte die Menge der ausgeschiedenen Krystalle vergrößert werden, um im Diagramm zur Geltung zu kommen. Ein zu Vergleichszwecken geeignetes Röntgenbild wurde erst erzielt, nachdem das Pyroboratglas 10 Minuten lang auf 620° erhitzt worden war. Da dieses Röntgenbild eine vollständig neue, vorher noch nicht aufgetretene Struktur zeigte, wurde, um eine Brücke zu dem bei 650° entglasten Pyroborat mit Orthoboratstruktur herzustellen, ein zwei Stunden lang auf 630° erhitztes Pyroboratglas röntgenographisch aufgenommen. Diese langdauernde Erhitzung war notwendig, weil zweistündige Erhitzung auf 610 bis 620° noch keine Veränderung dieser neuen Struktur gebracht hatte.

Tabelle VII

(Glanzwinkellagen der Röntgendiagramme)

Metaborat durch lgs. Abkühlung A 10	Metaborat 620° A 17	Pyroborat durch lgs. Abkühlung A 34	Pyroborat 620° A 75	Pyroborat 630° A 52	Pyroborat bei 850° gesintert A 49
s 21,1	s 21,2				
s 21,7	s 21,7				ss 21,7
ss 24,7	ss 24,9	ss 24,8		ss 24,8	ss 24,9
s 26,9	s 26,8	s 27,0	ss 26,7	s 27,0	s 27,3
m 27,5	m 27,6	s 27,6		s 27,6	
			ss 29,4		
s 30,8	s 30,8		ss 30,3	ss 30,7	ss 30,5
ss 31,7		ss 31,6		ss 31,8	
ss 32,4	ss 32,5	ss 32,3		ss 32,4	ss 32,2
s 33,8	s 33,8	m 34,1		m 34,0	m 33,8
m 35,7	s 35,6	m 35,8	s 35,6	m 35,7	s 35,8
s 36,2	s 36,1				
s 37,4	s 37,2	s 37,4		s 37,6	st 37,3
ss 38,3	s 38,2	ss 38,0			ss 38,1
s 38,9	s 39,0	ss 39,4		ss 39,3	ss 39,3
			m 40,3		
s 41,2	s 41,2	s 41,3		m 41,2	s 41,3
			ss 41,9		
s 42,8	s 43,0	ss 43,1		ss 43,0	ss 42,8
			ss 43,6		
m 45,5	m 45,4	s 45,5	m 45,3	m 45,6	s 45,4
s 46,1	s 46,0	s 46,4		s 46,3	ss 46,3
			ss 46,8		
s 47,4	s 47,2	s 47,5		s 47,4	s 47,4
s 48,3	s 48,4	ss 48,3		ss 48,2	ss 48,3
s 49,4	s 49,3	s 49,6	s 49,5	s 49,5	ss 49,3
ss 50,1	ss 50,2	ss 50,3	s 50,4	ss 50,2	ss 50,3
ss 51,1	s 51,4	ss 51,6			
s 52,7	s 52,6	ss 52,9	ss 52,7	ss 52,8	ss 52,6
s 53,8		ss 54,0		s 54,2	ss 54,1
			s 54,7		
s 55,8	ss 55,6	ss 55,6		ss 55,6	ss 55,6
ss 56,4					ss 56,5
s 58,4	s 58,2				m 58,5
s 59,0	ss 58,9	m 59,1			ss 59,0
m 60,4	m 60,2	m 60,7		m 60,5	m 60,3
			ss 61,5		
ss 62,8	ss 62,8		ss 62,6		m 62,8
ss 64,3	s 64,0	ss 63,8		ss 63,8	ss 63,6
				ss 64,4	
			ss 65,4		
s 66,0	s 65,9			ss 66,0	
ss 67,2	s 66,8	ss 67,1		ss 67,0	st 67,2
s 69,7				ss 70,2	
ss 71,0	ss 70,8	ss 70,6	ss 71,3	ss 71,0	ss 71,0
m 72,8	m 72,7	ss 72,8	ss 72,7	s 72,7	ss 72,8

Metaborat durch lgs. Abkühlung A 10	Metaborat 620° A 17	Pyroborat durch lgs. Abkühlung A 34	Pyroborat 620° A 75	Pyroborat 630° A 52	Pyroborat bei 850° gesintert A 49
ss 74,5	ss 74,3	ss 74,4		s 74,4	ss 74,0
			ss 75,0		
s 75,5	s 75,6	ss 76,0		s 75,9	ss 75,8
ss 78,4	ss 78,4	ss 78,8		s 78,7	
					s 79,3
ss 79,9	ss 79,8			ss 80,1	
s 80,9	s 80,7	s 81,0		s 80,9	ss 80,9
s 82,4	s 82,3	ss 82,5	ss 82,7	ss 82,4	
ss 83,3		ss 83,5		ss 83,4	s 83,2
ss 84,4	ss 84,0	ss 84,3	m 84,1	ss 84,4	
s 85,3	s 85,0	s 85,3		s 85,2	ss 85,3
			ss 85,9		
s 87,3	s 87,1	ss 87,4		ss 87,2	ss 87,1
m 88,9	m 88,7	s 89,1		m 89,1	ss 89,0
s 91,2	s 90,9		ss 91,3		m 91,0
					m 94,7
ss 95,6	s 95,3	m 95,5			
			s 97,3		
s 98,6	s 98,6	s 98,4		m 98,2	m 98,6
			ss 101,6		
	s 102,5	ss 103,0	ss 102,8	ss 102,7	m 102,4
				s 106,2	m 106,4
	ss 110,2				ss 110,5
		ss 114,5		ss 114,3	
	ss 115 9		ss 115,5		
		ss 116,8		ss 116,3	
	ss 120,3				
	ss 123,5	ss 123,5	ss 123,5	ss 123,7	s 123,3
	ss 126,8	ss 127,3		ss 127,2	s 127,2
			ss 129,5	ss 129,5	
					s 133,0
		s 137,5			
					s 138,4
	m 140,0				
				s 142,0	
					m 144,4

Wie bei dem Metaborat wurde auch beim Pyroborat versucht, durch langsame Abkühlung des geschmolzenen Glases zu einem krystallinen Körper zu kommen. Schon die Herstellung des Glases hatte die große Neigung zur Krystallisation gezeigt (siehe S. 16), so daß zu erwarten war, daß sich schon durch langsame Abkühlung im erkaltenden Ofen vollständige Krystallisation erreichen ließe, was der Versuch auch bestätigte. Das so erhaltene krystalline Produkt, das mit 0,5% Mangan aktiviert war, zeigte im Kathodenrohr eine orangefarbene Fluorescenz von mittlerer Intensität, während die Phosphorescenz im Vergleich zu der der bei höherer Temperatur entglasten Produkte noch geringer war.

Zum Abschluß der Untersuchung über den Einfluß der verschiedenen Wärmebehandlung sollten auch noch die Luminophore untersucht werden, die in Befolgung der Vorschriften des englischen und deutschen Patents (14) nur bei 850° gesintert, also nicht aus dem Glas entglast werden. Zu diesem Zweck wurden je ein mit 0,1 und mit 1% Mangan aktivierter gesinterter Luminophor etwa [12]) der Zusammensetzung des Pyroborats hergestellt. Die Untersuchung ergab, daß nach Eisenbogenerregung nur eine sehr schwache Phosphorescenz vorhanden war im Vergleich mit der der aus dem Glas hergestellten Produkte. Die Kathodofluorescenz dagegen entsprach sowohl in Farbe als auch in Intensität der der entglasten Körper. In die vorstehende Tafel der ausgemessenen Glanzwinkel ist das mit 0,1% Mn aktivierte Produkt aufgenommen.

Die Tabelle VII läßt die vollkommene Verschiedenheit der Struktur des bei 620° entglasten Pyroborats von den beiden bisher festgestellten Strukturen klar erkennen. Doch zeigt schon das bei einer nur um 10° höheren Temperatur, nämlich bei 630°, entglaste Produkt eine wieder ganz andere Struktur, und zwar die des Orthoborats, und keine Linie deutet mehr auf die zuerst entstandene oder irgendeine andere Krystallart hin. Ebenso zeigen auch das langsam abgekühlte Pyroborat, das langsam abgekühlte Metaborat und das bei 620° entglaste Metaborat reine Orthoboratstruktur. Mit diesem Ergebnis ist der Zweck der Versuchsreihe, die Erzielung nur einer Krystallart bei den sonst zwei Strukturen zeigenden Produkten, durch besondere Wärmebehandlung erreicht.

Um die Allgemeingültigkeit dieser Untersuchungen für das gesamte System Zinkoxyd-Borsäure nachzuweisen, wurden noch drei der in Tabelle V aufgeführten Präparate röntgenographisch untersucht, deren zwei die Eutektika des Systems darstellten, während das dritte Präparat ein Metaborat mit erheblichem Borsäureüberschuß war. Die Aufnahmen zeigten, daß sowohl das Produkt der Zusammensetzung 0,701 $ZnO \cdot B_2O_3$ als auch das der Zusammensetzung 1,286 $ZnO \cdot B_2O_3$ die Struktur des Metaborats haben. Bei dem letztgenannten sind allerdings ganz schwach einige Linien des Orthoborats auf dem Röntgendiagramm zu erkennen. Bei dem Produkt 2,20 $ZnO \cdot B_2O_3$, das ja mengenmäßig dem Orthoborat auch schon näherkommt, macht sich der Anteil des Orthoborats stärker bemerkbar. Dieser röntgenographische Befund bestätigte die in Tabelle V angegebenen Luminescenzerscheinungen hinsichtlich der Luminescenzfarbe und der Einheitlichkeit oder Uneinheitlichkeit der Präparate.

---

12) Nach den Angaben der Erfinder soll die Menge der Borsäure etwas unterhalb des äquimolekularen Verhältnisses liegen.

e) Die Beziehungen der einzelnen Zinkboratverbindungen zueinander

Die in Tabelle VII eingetragenen ausgewerteten Röntgenaufnahmen gestatten es im Verein mit den anderen vorher gegebenen Ergebnissen, ein zusammenfassendes Bild von den Vorgängen im Krystallgitter der Zinkboratluminophore bei den verschiedenartigen Wärmebehandlungen zu geben. Durch eine kleine Zusammenstellung (Tabelle VIII) soll insbesondere der Zusammenhang, der zwischen der durch die Röntgendiagramme festgestellten Krystallstruktur und den Luminescenzfarben besteht, aufgezeigt werden.

Die Tabelle VIII gibt für die drei Borate ihre Struktur und die dazugehörige Farbe und Intensität ihrer Kathodofluorescenz bei günstigstem Mangangehalt an. O bedeutet die Struktur des Orthoborats, S die Struktur des bei 620° aus dem Pyroboratglas entstehenden Produkts und M die des bei 900° nacherhitzten Metaborats.

Tabelle VIII
(Luminescenz und Krystallstruktur)

Nr.	Zusammensetzung	Wärmebehandlung	Krystallstruktur	Kathodofluorescenz
	$3ZnO \cdot B_2O_3$	ohne Einfluß	O	sehr gut orange, einheitlich
A 75	$2ZnO \cdot B_2O_3$	620° entglast	S	schw. gelbgrün, uneinheitlich
P 148	$2ZnO \cdot B_2O_3$	630° entglast	O	gut orange, einheitlich
P 117	$2ZnO \cdot B_2O_3$	650° entglast	O	sehr gut orange, einheitlich
P 195	$2ZnO \cdot B_2O_3$	850° gesintert	O+M	gut gelbgrün, uneinheitlich
P 170	$2ZnO \cdot B_2O_3$	900° nacherhitzt	O+M	gut gelbgrün, uneinheitlich
P 171	$2ZnO \cdot B_2O_3$	langsam aus der Schmelze abgek.	O	gut orange, einheitlich
P 19	$ZnO \cdot B_2O_3$	620° entglast	O	gut orange, grün in Spuren
P 45	$ZnO \cdot B_2O_3$	650° entglast	O+M	gut gelbgrün, uneinheitlich
P 50	$ZnO \cdot B_2O_3$	900° nacherhitzt	M	sehr gut grün, einheitlich
P 194	$ZnO \cdot B_2O_3$	langsam aus der Schmelzeabgek.	O	gut orange, grün in Spuren

Die im Zinkboratsystem beobachteten Luminescenzfarben sind Rotorange, Grün und verschiedene Mischfarben. Eine genaue Diskussion aller Beobachtungen ergibt nun folgendes. Die rotgelbe Luminescenzfarbe gehört zur Orthoboratstruktur und die grüne zur Metaboratstruktur, während die auftretenden Mischfarben durch ein Zusammenwirken dieser beiden Strukturen verursacht sind. Eine dritte, nur beim Pyroborat auftretende Struktur hat nur einen eng

begrenzten Existenzbereich [13]) und ist auf die Luminescenz ohne Einfluß. Orthoborat bildet sich sowohl aus dem Metaboratglas als auch aus dem Pyroboratglas, wenn man diese längere Zeit auf Temperaturen kurz oberhalb 600° erhitzt. Mit ansteigenden Temperaturen bildet sich in beiden Produkten aus dem zuerst entstandenen Orthoborat durch Reaktion mit der überschüssigen glasigen [14]) Borsäure Metaborat. Es wächst also mit steigender Temperatur der Anteil des Metaborats, und es sinkt der Anteil des Orthoborats. Beim Produkt der mengenmäßigen Zusammensetzung des Metaborats führt dieser Reaktionsverlauf bei 900° zu reiner Metaboratstruktur, während beim Pyroborat mit ja geringerem anfänglichen Borsäureüberschuß bei 900° ein Gemisch des Metaborats mit Orthoborat zu etwa gleichen Teilen vorhanden ist.

In Bild 3 sind einige der kennzeichnendsten Röntgendiagramme als Abzüge zusammengestellt.

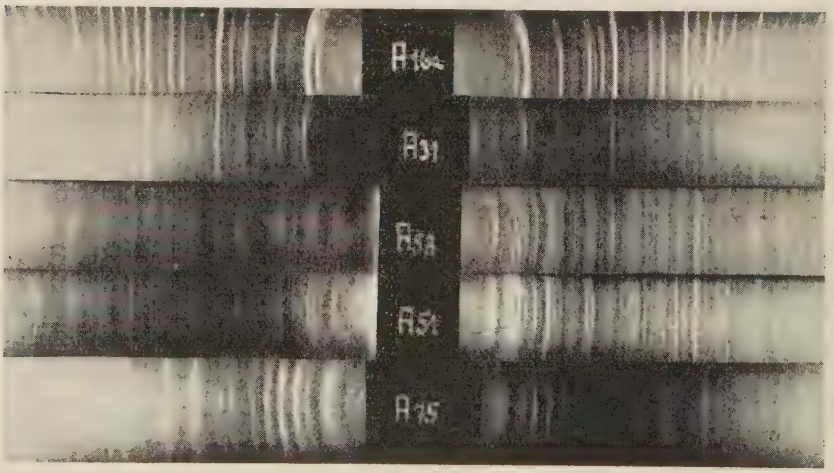

Bild 3

13) Vielleicht ließe sich die Unbeständigkeit der „Pyroboratstruktur" mit der Tatsache in Verbindung bringen, daß der entsprechende Scheitelwert der Kurve von de Carli (siehe Bild 1) nicht genau bei der Zusammensetzung $2ZnO \cdot B_2O_3$ liegt.

14) Da diese Produkte mengenmäßig die Zusammensetzung $ZnO \cdot B_2O_3$ und $2ZnO \cdot B_2O_3$ haben, sich aber nur Orthoborat in ihnen nachweisen läßt, muß die fehlende Borsäure frei, und zwar in glasiger Form vorliegen. Die Röntgendiagramme geben in keinem Falle einen Hinweis für das Auftreten krystallinen Bortrioxyds, und es kann wohl auch auf diese Weise nicht entstehen (24).

Die näheren Angaben zu diesen Aufnahmen befinden sich in den Tabellen VI und VII.

Die Orthoboratstruktur war bisher in einem Körper der Zusammensetzung des Metaborats nur durch langsame Rekrystallisation im weichen Glase erzielt worden. Nach den Ergebnissen der Entglasung bei niedriger Temperatur könnte man jedoch vermuten, daß ein Gleichgewicht $3(ZnO \cdot B_2O_3) = 3ZnO \cdot B_2O_3 + 2B_2O_3$ besteht, das bei hohen Nacherhitzungstemperaturen ganz auf der linken Seite liegt und bei nicht zu langsamer Abkühlung dort eingefroren wird. Bei niedrigeren Temperaturen dagegen, d. h. bei 600° und vielleicht auch schon im Glas vorgebildet, liegt es anscheinend fast völlig auf der rechten Seite. Es sollte nun versucht werden, ob man nicht auch von der linken Seite dieses Gleichgewichts, also von dem rein grün luminescierenden Metaborat ausgehend, zum Orthoborat gelangen könnte. Zu diesem Zweck wurde ein mit 0,1% Mangan aktivierter, vier Stunden bei fast 900° nacherhitzter Ausgangsstoff, der nach Mischungsverhältnis, Röntgendiagramm und Lumineszenzfarbe reines Metaborat darstellte, eine Woche lang im Platintiegel auf 610 bis 620° erhitzt. Das so erhaltene Produkt, das äußerlich sich durch nichts von seinem Ausgangsstoff unterschied, wurde zunächst einmal analytisch auf seinen Zinkoxydgehalt hin untersucht. Dieser betrug 54,2%, war also um 0,4% größer als der theoretische Wert, war aber als noch innerhalb der durch die schwankenden Schmelzverluste verursachten Fehlergrenze liegend zu bezeichnen. Ein Vergleich der Röntgenbilder des Ausgangs- und des Endproduktes ergab, daß zwar in dem Diagramm des lang erhitzten Stoffs einige neue Linien aufgetreten waren, doch ließen sich diese wegen ihrer außerordentlich geringen Intensität nicht einwandfrei dem Orthoborat zuordnen. Im Kathodenrohr dagegen trat ein klarer Unterschied zutage. Aus dem einheitlich grünen Leuchten des Ausgansstoffs war eine Mischfarbe aus Orange und Grün geworden. Dieser Effekt kann nicht mit dem etwas höheren Zinkoxydgehalt des Borats in Verbindung gebracht werden. Denn eine Stunde bei 900° erhitztes Metaborat mit einem viel größeren Zinkoxydüberschuß (56,1% ZnO) zeigte das übliche grüne Leuchten. Offenbar besteht also das vermutete Gleichgewicht und hat sich durch die einwöchige Erhitzung auf 610° ein wenig nach rechts verschoben.

Zum Abschluß der Untersuchungen über die Luminescenz der mit Mangan aktivierten Zinkborate soll noch einer Vermutung Ausdruck gegeben werden, die sich auf die verschiedenen Farben des von Schleede und Gruhl (21) beschriebenen, mit Mangan aktivierten Zinksilikats bezieht. Die Verfasser geben an, daß sie durch verschieden schnelle Abkühlung des geschmolzenen Zink-

silikats eine Bandentrennung bewerkstelligen konnten, dergestalt, daß der am langsamsten abgekühlte Teil grüne, der schneller abgekühlte Teil gelbe und der am schnellsten abgekühlte Teil rote Lumineszenz zeigte. Die auffallende Gleichläufigkeit zwischen den Boraten und den Silikaten hinsichtlich der Lumineszenzfarben bei Manganaktivierung würde die auch schon von den Verfassern geäußerte Vermutung bestätigen, daß es sich bei diesen verschieden leuchtenden Stoffen nicht um chemisch denselben Körper handelt (dann auch keine Bandentrennung!), sondern daß es sich ganz ähnlich den beschriebenen Boraten um chemisch unterschiedlich aufgebaute Silikate handelt. Diese Annahme wird sowohl durch die verschiedenartigen Röntgendiagramme der Stoffe bekräftigt als auch durch die Tatsache, daß die rot und gelb leuchtenden Körper, wie die Verfasser feststellten, schon bei 900° in den grün leuchtenden übergehen.

IV. Die Aktivierung mit Kupfer, Silber, Blei und Wismut

Wenn auch nach den Ergebnissen der schon in der Einführung genannten Arbeiten es sehr wahrscheinlich war, daß Mangan der beste Aktivator für die Zinkborate der verschiedensten Zusammensetzungen ist, so sollten zur Bestätigung dieser Annahme noch einige andere Schwermetalle zur Aktivierung herangezogen werden, die sich in anderen Luminophoren gut bewährt haben. So sollen Kupfer und Silber nächst dem Mangan die besten Aktivatoren in dem verwandten Zinksilikat (25, 26) sein, und Blei und Wismut sind von Curie (11) unter vielen von ihm untersuchten Schwermetallen als nach dem Mangan beste Aktivatoren erkannt worden. Diese vier Schwermetalle wurden jetzt in folgenden Konzentrationen zur Aktivierung des Ortho-, Pyro- und des Metaborats verwandt: Kupfer entsprechend der günstigsten Konzentration im Zinksilikat 0,1%, Silber ebenfalls 0,1%; Blei und Wismut nach den Angaben von Curie, und zwar Blei 1% und Wismut 0,1%. Die Präparation der Luminophore wurde entsprechend den bei der Manganaktivierung entwickelten Grundsätzen durchgeführt und unterschied sich in nichts von dieser. Die Lumineszenzerscheinungen, die diese Präparate im Kathodenrohr und nach der Erregung durch die Eisenbogenlampe zeigten, sind in der Tabelle IX systematisch angeordnet.

Tabelle IX

(Die Luminescenz der mit Cu, Ag, Pb, Bi aktivierten Zinkborate)

Nr.	Akt. Konz.	Borat	Phosphorescenz	Kathodofluorescenz
P 326	0,1	Ortho	keine	keine
P 207	%	Pyro	keine	keine
P 206	Cu	Meta	keine	äuß. schwach violett
P 327	0,1	Ortho	keine	äuß. schw. rötlich
P 212	%	Pyro	äuß. schw. bläulich	äuß. schwach violett
P 210	Ag	Meta	äuß. schw. blau	sehr schwach blau
P 324	1	Ortho	äuß. schw. rötlich	schwach rötlich
P 200	%	Pyro	schwach blau	sehr schwach violett
P 198	Pb	Meta	sehr schw. blau	mittel blauviolett
P 325	0,1	Ortho	äuß. schw. rötlich	schwach rötlich
P 204	%	Pyro	keine	mittel blauviolett
P 202	Bi	Meta	sehr schw. blau	mittel blauviolett

Wie die Tabelle zeigt, sind die beobachteten Effekte so geringfügig, daß sich eine eingehende Diskussion erübrigt.

V. Die Luminescenz des reinen Zinkborats

Wie die Tabellen I, II und III erkennen ließen, zeigten die aus analysenreinen Ausgangsstoffen hergestellten Präparate im Falle des Metaborats eine schwache blaue Luminescenz und im Falle der anderen Borate noch schwächeres längerwelliges Leuchten. Da auch Kabakjan an seinen Zinkboraten charakteristische Kathodofluorescenz beobachtet hatte, wurde auch von mir reinstes Zinkborat untersucht. Kabakjan hatte nur mit im Handel erhältlichen „C. P. materials“ (chemical pure) gearbeitet, so war es notwendig, die Reindarstellung der Ausgangsmaterialien selbst zu versuchen. Bisher ist die Frage nach der Luminescenzfähigkeit reiner Stoffe am Calciumwolframat und am Zinksulfid (27) dahingehend beantwortet worden, daß diese Verbindungen auch ohne Phosphorogen luminescenzfähig erhalten werden können.

Es wurde Zinkmetaborat untersucht, da es sich als am leuchtkräftigsten erwiesen hatte. Zunächst wurde der Einfluß des Tiegelmaterials ausgeschaltet und festgestellt, daß Platin als Aktivator der blauen Luminescenz nicht in Frage kommen konnte. Die Anwendung reinster Handelsware von drei verschiedenen Herstellern führte auch zu keiner Entscheidung.

Es wurde nun reinste Borsäure über den Trimethylester nach den Angaben von Webster und Dennis (28) dargestellt. Aus 320 g absolutem Methanol und 75 g gepulvertem Borsäureanhydrid wurde nach zweimaliger Destillation 205 g Destillationsprodukt gewonnen, das noch geringe Mengen Methylalkohol enthielt. Dies Destillat wurde nun mit 100 g doppelt destilliertem Wasser hydrolysiert und in einer Porzellanschale auf dem Dampfbad langsam zur Trockene eingedampft. Anschließend wurde die so erhaltene Borsäure noch 48 Stunden über Phosphorpentoxyd nachgetrocknet. Die Ausbeute betrug 48 g Orthoborsäure unter Verwerfung der oben am Schalenrande befindlichen Anteile.

Zur Darstellung reinsten Zinkoxyds wurde von zur Verfügung stehendem reinstem mehrfach elektrolytisch gereinigtem Zinksulfid ausgegangen (29), das seine Reinheit selbst, und zwar durch blaue Luminescenz mit nur sehr geringer grünlicher Phosphorescenz bewies. Dies Sulfid wurde in einem Bergkrystallschiffchen, das in ein Bergkrystallrohr eingeschoben wurde, im Strom von gereinigtem Sauerstoff abgeröstet. Zur Heizung diente ein elektrischer Ofen mit Platinbandwicklung. Zur Reinigung des Bergkrystallrohres von letzten Schwermetallspuren wurde es eine Stunde lang im Salzsäurestrom oberhalb 1000° ausgeglüht und anschließend noch mit Königswasser gekocht. Die abschließenden Reinigungen dieses Rohres und auch der anderen benutzten Teile, wie z. B. der Tiegel zur nachfolgenden Boratherstellung, fanden in jedem Falle mit doppelt destilliertem Wasser statt. Da die Umwandlung des basischen Zinksulfats in das Oxyd erst oberhalb 935° erfolgt, wurde die Abröstung bei einer Temperatur von etwa 1000° vorgenommen. Eine nach Ablauf einer Stunde vorgenommene Analyse zeigte keinerlei Sulfatspuren mehr. Trotzdem wurden der Sicherheit halber die einzelnen Portionen des Sulfids zwei Stunden lang abgeröstet. Das entstandene Zinkoxyd hatte eine gelbe Fluorescenz unter der Eisenbogenlampe.

Die beiden höchst gereinigten Ausgangsstoffe Zinkoxyd und Borsäure wurden in den schon früher angegebenen Mengenverhältnissen zur Erzielung des Metaborats gemischt und geschmolzen. Um die etwa doch aktivierende Wirkung des Platins auszuschalten, wurde zunächst eine Mischung in einem Quarztiegel geschmolzen und entglast. Das entstandene Produkt zeigte dieselbe blaue Luminescenz wie die nicht hochgereinigten Präparate. Außerdem zeigte sich der Quarztiegel stark angegriffen, da Kieselsäure in die Schmelze gegangen war. Dieselbe Mischung, in einem kleinen Sinterkorundtiegel großer Reinheit der Firma Haldenwanger geschmolzen, zeigte bei dem Versuch der Entglasung die merkwür-

dige Eigenschaft, daß sich das Glas trotz zweitägiger Erhitzung auf Temperaturen zwischen 600 und 900° nicht entglasen ließ. Die Erklärung für dieses Verhalten ist in der Aufnahme größerer Mengen Aluminiumoxyd zu suchen, wie qualitativ nachgewiesen werden konnte. Immerhin zeigten einige doch etwas rekrystallisierte Stellen eine äußerst schwache bläuliche Kathodofluorescenz, die sich in dem vollkommen entglasten Produkt auf jeden Fall erheblich verstärkt hätte.

Die nunmehr mit diesen hochgereinigten Stoffen in Platintiegeln dargestellten Metaborate leuchteten in jedem Falle violett; die Intensität war meist etwas geringer, als die der nicht vorgereinigten Produkte. Die aus den reinsten Ausgangsstoffen hergestellten Pyro- und Orthoborate leuchteten im Gegensatz zu den mehr blauvioletten Metaboraten in rötlicher Farbe etwa gleicher Intensität. So zeigen also auch die reinen Zinkborate die schon bei den mit Mangan aktivierten beobachtete Erscheinung der Verschiebung der Emission nach längeren Wellenlängen mit steigender Basizität des Borats. Diese Ergebnisse beweisen, daß es zum mindesten sehr wahrscheinlich ist, daß das reine Zinkborat, gleich welcher Zusammensetzung (auch das Produkt der Zusammensetzung von Kabakjan machte nachgewiesenermaßen keine Ausnahme hinsichtlich seiner Intensität!), sehr schwach violett aber eben doch sichtbar lumineszieren. Die Intensität des Leuchtens läßt sich allerdings entgegen dem Befund von Kabakjan keinesfalls mit der viel stärkeren der mit Mangan aktivierten Produkte vergleichen.

Wohl vergleichen läßt sie sich dagegen mit der Lumineszenz der mit Kupfer, Silber, Blei und Wismut aktivierten Borate. Ja, es lag sogar der Gedanke nahe, daß das auch meist nur schwach bläuliche Leuchten der mit den vier Metallen aktivierten Präparate gar nicht durch diese „Aktivatoren" veranlaßt wäre, sondern daß es das Leuchten des reinen unaktivierten Borats darstellte. Zur Bestätigung dieser Vermutung wurden die reinen Borate mit den entsprechenden aktivierten sowohl in bezug auf die Phosphorescenz nach Erregung mit Eisenbogenlicht als auch im Kathodenrohr verglichen. Es ergab sich, daß die mit Kupfer und Silber „aktivierten" Borate in jedem Fall viel schwächer leuchteten als die unaktivierten, wenn sie nicht überhaupt lumineszenztot waren. Der Vergleich mit den mit Blei und Wismut aktivierten ergab, daß in bezug auf die Phosphorescenz nur das mit Blei aktivierte Pyroborat ein etwas intensiveres blaues Leuchten als das entsprechende unaktivierte Borat zeigte, während alle anderen gleiche oder geringere Intensitäten hatten. Was die Kathodofluorescenz anbetrifft, so zeigten das mit Blei aktivierte Metaborat und das mit Wismut

aktivierte Pyro- und Metaborat eine etwas stärkere Luminescenz, während alle anderen meist weniger stark als die unaktivierten leuchteten. Neben der Feststellung durchschnittlich gleicher Intensität scheint mir jedoch das wichtigste Ergebnis dieses Vergleichs zu sein, daß in keinem Falle durch den Einbau der Schwermetalle die Luminescenzfarbe der reinen Borate irgendwie verschoben wurde. Insbesondere diese Tatsache berechtigt wohl zu der Behauptung, daß keins der genannten vier Schwermetalle als Phosphorogen im Zinkborat zu wirken vermag, daß vielmehr die teilweise auftretende blaue Luminescenz dem reinen Stoff zuzuschreiben ist.

VI. Versuche zur Verschiebung der Emissionsbanden der Zinkboratluminophore durch Einbau von Cadmium- und Berylliumoxyd

Bekanntlich wird die Lage der Emission der Zinksulfidluminophore durch teilweisen Ersatz des Zinksulfids durch Cadmiumsulfid bei Kupferaktivierung von Grün nach Rot verschoben (30, 31). Neben dieser schon seit längerer Zeit bekannten Verschiebung am Zinksulfid ist in letzter Zeit festgestellt worden, daß dem Berylliumoxyd bei den Zinkorthosilikatluminophoren eine ähnliche Wirkung zukommt. Und zwar verschiebt Berylliumoxyd das grüne Leuchten des mit 0,5% Mangan aktivierten Willemits ins gelbe Gebiet (32). Sowohl die allgemeine chemische Ähnlichkeit als auch die bisher beobachtete Gleichläufigkeit der Luminescenzerscheinungen zwischen Silikat und Borat ließen vermuten, daß ähnliche Verhältnisse auch beim Einbau des Berylliumoxyds in das Borat auftreten. Was dagegen den Einbau von Cadmiumoxyd in das Zinkborat betrifft, so sollten wegen der großen chemischen Verschiedenheit zwischen Borat und Sulfid erst einmal Aktivierungsversuche an Cadmiumboraten selbst vorgenommen werden, zumal von Mazzetti und de Carli auch das System Cadmiumoxyd-Borsäure untersucht worden war und das zugehörige Schmelzpunktsdiagramm vorlag (16).

Dieses Diagramm gibt als echte Verbindungen des Systems Cadmiumoxyd-Borsäure $2CdO \cdot 3B_2O_3$ und $CdO \cdot B_2O_3$ an. Die röntgenographische Untersuchung bestätigte diesen Befund insofern, als zwei verschiedene Strukturen auftraten. Die röntgenographische Untersuchung der Zusammensetzung $2CdO \cdot 3B_2O_3$, die in einer der technischen Arbeiten mehrfach erwähnt wird (14), machte jedoch wahrscheinlich, daß noch diese dritte Verbindung in dem System bestände. Obwohl auch einige noch zur Kontrolle bestimmte Schmelzpunkte in der Nähe dieser Zusammensetzung keinen An-

haltspunkt für die dritte Struktur ergaben, wurde auf Grund des Röntgendiagramms auch diese Zusammensetzung mit Mangan aktiviert.

Wie die Zinkborate, zeigten auch die Cadmiumborate mit und ohne Aktivierung mit steigender Basizität eine Verschiebung ihrer Emission zu längeren Wellen. $2CdO \cdot B_2O_3$, das wie das Zinkorthoborat nicht glasig zu erhalten war, zeigte eine schwach rote Kathodofluorescenz und keine Phosphorescenz nach Eisenbogenbelichtung; $CdO \cdot B_2O_3$ und $2CdO \cdot 3B_2O_3$ zeigten eine sehr schwache bläuliche Kathodofluorescenz und auch keine Phosphorescenz. Die Aktivierung mit Mangan lieferte rot bis gelb leuchtende Produkte, wobei Phosphorescenz nur die mit 0,1% Mangan aktivierten Zinkborate zeigten. Die Leuchtintensitäten waren jedoch sehr viel geringer als die der mit Mangan aktivierten Zinkborate und erreichten im Kathodenrohr im Höchstfall eine mittlere Intensität.

Der Einbau des Cadmiumoxyds und des Berylliumoxyds in die drei Zinkborate wurde so vorgenommen, daß für jedes Zinkborat sechs Versuchsreihen angestellt wurden, wobei 10, 25 und 50 Molprozente des Zinkoxyds durch Berylliumoxyd und in gleicher Weise auch durch Cadmiumoxyd ersetzt wurden. Diese 18 Mischungen wurden doppelt hergestellt, mit 0,1 und mit 1%. Mangan aktiviert, in ähnlicher Weise wie die Zinkborate geschmolzen und entglast. Hierbei zeigte sich, daß das Berylliumoxyd die Glaseigenschaften der Zinkborate erheblich verstärkt. Das 25% BeO enthaltende Zinkmetaborat ließ sich nur noch sehr schwer entglasen und das den gleichen Hundertsatz Berylliumoxyd enthaltende Orthoborat ließ sich sogar glasig erhalten. Aber abgesehen von diesen Unterschieden zeigte sich weder in irgendeiner Reihe die erwartete Emissionsverschiebung noch irgendeine Intensitätssteigerung gegenüber den kein Cadmium und kein Beryllium enthaltenden Zinkboraten. Im Gegenteil zeigten die Präparate fast alle nur eine sehr geringe Phosphorescenz und eine auch schwächere Kathodofluorescenz. Das gleiche negative Ergebnis hatte der Versuch, die Emissionslage der Cadmiumborate durch teilweisen Ersatz des Cadmiumoxyds durch Berylliumoxyd zu verschieben, so daß man sagen kann, daß die für das Zinksulfid und das Zinksilikat geltenden Verschiebungsbeziehungen nicht für das Zinkborat gelten.

VII. Einige allgemeine chemische und physikalische Eigenschaften der Zinkboratluminophore

Zum Abschluß der Untersuchungen über die krystallinen Zinkboratluminophore seien noch einige Beobachtungen mehr allgemeiner Natur mitgeteilt, die sich im Verlauf der Untersuchungen an den mit Mangan aktivierten Boraten ergeben haben, soweit die

betreffenden Angaben nicht bereits an anderer Stelle gemacht worden sind.

Die Luminophore lösten sich in Alkalilaugen nur unvollständig, in heißer Salzsäure dagegen vollständig auf.

Eine über zwei Monate ausgedehnte Behandlung mit kaltem und sogar kurzzeitige Behandlung mit heißem Wasser hatte auf die Luminescenz des grün leuchtenden Metaborats keinen Einfluß.

Durch verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeiten des hoch erhitzten, nicht geschmolzenen Metaborats wurde dessen Luminescenz nicht beeinflußt (langdauernde Erhitzung bei 600° siehe Seite 33).

Wie die Zinksilikate zeigen die Zinkboratluminophore keine Druckzerstörung.

Was die allgemeine Intensität angeht, so ist sie bei gleich welcher Erregungsart geringer als die der besten, also auch mit Mangan aktivierten Zinksilikatluminophore. Die Nachleuchtdauer des besten Zinkboratphosphors, des 0,1% Mangan enthaltenden Zinkmetaborats, erreicht nach Erregung durch das Licht des Eisenbogens Zeiten bis zu einer halben Stunde, d. h. nach Ablauf dieser Zeit ist ein kurz vorher mit ausgeruhtem Auge noch gerade erkennbar gewesenes Leuchten nicht mehr feststellbarer Farbe verschwunden. Den im Kathodenrohr am hellsten leuchtenden Luminophor stellte das mit 1% Mangan aktivierte Zinkmetaborat dar.

Die Erregungsverteilung der mit Mangan aktivierten Luminophore wurde mit Hilfe eines kleinen Quarzspektrographen [15]) gemessen, indem das spektral zerlegte Licht des Eisenbogens auf den in waagerechter Ebene ausgebreiteten Luminophor geworfen wurde. Der Zeiger des Spektrographen konnte eben über die Substanz hingleiten; an der Skala des Apparates konnten die erregenden Wellenlängen unmittelbar abgelesen werden. Hinsichtlich der Genauigkeit der Ergebnisse ist zu sagen, daß die verhältnismäßig geringe Leuchtkraft der Luminophore im Eisenbogenlicht die genaue Ausmessung erheblich behinderte.

Es ergab sich sowohl für Phosphorescenz und Fluorescenz als auch für das Meta- und das Orthoborat übereinstimmend folgende Erregungsverteilung:

Äußere Grenzen: Von 2000 bis 3500 Ångström
Maxima: Bei 2400 Å ein kleineres,
von 2800 bis 2900 Å ein größeres.
Minimum: Bei 2550 Å

In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis zeigte keiner der untersuchten Zinkboratluminophore Photoluminescenz.

15) Dr. Carl Leiß, Steglitz.

B. Die Luminescenzeigenschaften der glasigen Zinkborate

Da die Gläser ja den Ausgangsstoff für die krystallinen Substanzen bildeten und jeweils ein Teil des Glases zurückbehalten wurde, waren zur Untersuchung Gläser aller stöchiometrischen Verhältnisse und in verschiedenen Konzentrationen des aktivierenden Schwermetalls vorhanden. Der Zinkoxydgehalt der Gläser und der Entglasungsprodukte war gleich. Gläser mit einem Zinkoxydgehalt, der den der Zusammensetzung $2ZnO \cdot B_2O_3$ wesentlich überstieg, wurden nicht untersucht, da solche bei den angewandten Abkühlungsverfahren nicht mehr vollständig frei von krystallinen Ausscheidungen zu erhalten waren. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigt Tabelle X.

Tabelle X

(Die Luminescenz der mit Mangan aktivierten Gläser)

Nr.	Mn-Konz.	Borat	Phosphorescenz	Kathodofluorescenz
P 309	0	Meta	keine	keine
P 20	0,01	Meta	keine	äuß. schwach orange
P 192	0,1	Meta	äuß. schw. orange	sehr schwach orange
P 8	1,0	Meta	keine	äuß. schwach orange
P 13	10,0	Meta	keine	keine
P 317	0	Pyro	keine	keine
P 122	0,01	Pyro	äuß. schw. orange	sehr schwach orange
P 137	0,1	Pyro	sehr schw. orange	schwach orange
P 140	1,0	Pyro	äuß. schw. orange	schwach rot
P 107	7,0	Pyro	keine	keine

Die stärksten Phosphorescenz- und auch Fluorescenzeffekte traten bei dem mit 0,1% Mangan aktivierten Pyroborat auf.

Wie schon in der Einführung (siehe S. 8) erwähnt, behauptet Cohn (6), daß bei seinem Zinkboratglas mit Manganaktivierung, das keinerlei Andeutungen einer krystallinen Struktur im Debye-Scherrer-Diagramm erkennen ließ, bei etwa 400° erhebliche Thermoluminescenz auftrat. Dazu ist zunächst zu sagen, daß auch keins von den in Tabelle X aufgeführten Gläsern Linien im Röntgendiagramm aufwies, womit also diese Angabe von Cohn bestätigt werden konnte. Wie nun die Tabelle zeigt, tritt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur eine allerdings sehr schwache, aber immerhin klar erkennbare Phosphorescenz auf, und zwar am stärksten bei dem mit 0,1% Mangan aktivierten Pyroborat, das deshalb für die folgenden Thermoluminescenzversuche als Untersuchungsstoff diente. Zur Ausführung der Untersuchungen ist noch folgen-

des zu sagen. Es wäre mit den zur Verfügung stehenden physikalischen Hilfsmitteln nicht möglich gewesen, genaue Messungen der Thermoluminescenz vorzunehmen, so daß ich eine Arbeitshypothese als Hilfe heranzog, die die Untersuchung erheblich vereinfachte.

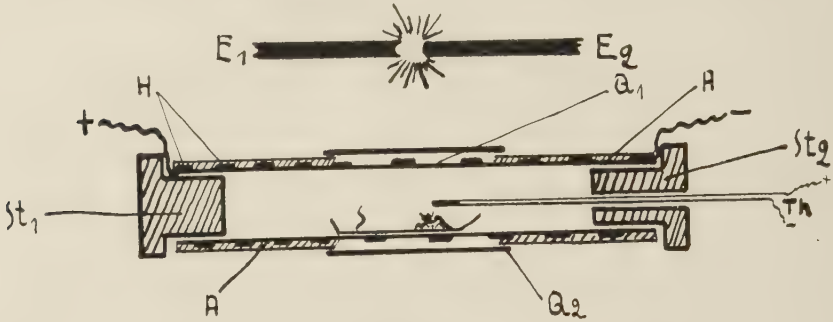

Bild 4

Hierbei wurde von der Dobischekschen Auffassung ausgegangen, daß die Phosphorescenz der Gläser kleinen Mengen von Krystallen oder von krystallinen Vorstufen zuzuschreiben ist (5). Da nun die Thermoluminescenz eine Phosphorescenz ist, die nach vorhergegangener Erregung erst nach dem Erhitzen auf höhere Temperatur auftritt, die untersuchten Gläser aber schon bei Zimmertemperatur nachleuchteten (Tabelle X), könnte man sich zur Deutung dieser Thermoluminescenz folgende Vorstellung machen: Die phosphorescenzfähigen Krystallite im Glas geben bei höherer Temperatur schnell ihre gesamte Lichtsumme ab, die sich dann als helles Aufleuchten äußert, während bei Zimmertemperatur nur ein schwaches Dauerleuchten vorhanden ist und im wesentlichen Aufspeicherung eintritt. Zum Beweis dieser Annahme brauchte man daher nur die oberen Momentanzustände [16]) der von dem Glas emittierten Banden zu bestimmen und sie mit denen der krystallinen Stoffe zu vergleichen unter Berücksichtigung der Luminescenzfarbe.

Die Untersuchung wurde in der in Bild 4 dargestellten Apparatur vorgenommen. Sie besteht aus dem inneren Bergkrystallrohr Q_1, das durch die beiden Schamottestopfen St_1 und St_2 verschlossen ist. Durch die Durchbohrung von St_2 führen die beiden Zuführungen des Thermoelements Th, mit dessen Hilfe die Temperatur des

16) Als „oberen Momentanzustand“ oder „Hitzezustand“ einer Bande bezeichnet man die Temperatur, bei der die Bande die Fähigkeit der Aufspeicherung und damit des Nachleuchtens verloren hat.

Innenraumes gemessen wurde. Auf dem Bergkrystallrohr Q_1 liegt die Heizwicklung H, die gegen Abstrahlung nach außen in der Mitte durch ein zweites Bergkrystallrohr Q_2, an den Enden durch die Asbestwicklungen A geschützt ist. Zur Untersuchung wurde das Schiffchen S mit dem zu untersuchenden Stoff in Q_1 eingeschoben und mit der durch die beiden Eisenstäbe E_1 und E_2 angedeuteten Eisenbogenlampe bestrahlt.

Die Untersuchung des Pyroboratglases P 137 hatte folgendes Ergebnis. Bei freier Erregung (nicht in dem Quarzrohr) und sehr schneller Auslöschung des zur Erregung dienenden Eisenbogens konnte eine schwache orangerote Phosphorescenz von etwa einer halben Minute Dauer und eine anschließende schwächere Phosphorescenz nicht erkennbarer Farbe von einer Minute Dauer festgestellt werden. Jetzt wurde das Präparat erneut frei erregt, auf dem Schiffchen in das auf etwas über 400° erhitzte Bergkrystallrohr eingeschoben und die Luminescenz beobachtet. Es zeigte sich eine gegenüber dem kalten Zustand erheblich verstärkte Phosphorescenz orangeroter Färbung von etwa 45 Sekunden Dauer und eine anschließende grünliche Phosphorescenz von etwa 70 Sekunden Dauer.

Nunmehr wurde an die Bestimmung des oberen Momentanzustandes in diesem Präparat gegangen. Bei 550° wurde es in dem Quarzrohr ausgeleuchtet. Dann wurde die Temperatur langsam erniedrigt und jedesmal nach Erregung mit dem Eisenbogen auf Nachleuchten geprüft. Von etwa 300° abwärts war eine sich schnell verstärkende grüne Phosphorescenz sichtbar, die bei genau 100° in Gelb umschlug. Bei 90° war die Farbe erheblich intensiver orangegelb und erreichte schließlich bei 60° die rotorange Färbung von fast der gleichen Intensität wie bei Zimmertemperatur nach freier Erregung. Zwei Wiederholungsversuche hatten das gleiche Ergebnis, wobei nur der Punkt der Erkennung der ersten Luminescenz um etwa $\pm$ 10° verschieden war. Gleich anschließend an diesen Versuch wurde zur Entkräftung des möglichen Einwandes, daß das Glas durch die verschiedenen Erhitzungsmaßnahmen rekrystallisiert wäre und daher die Luminescenzerscheinungen zeige, eins dieser erhitzten glasigen Zinkborate sowohl röntgenographisch untersucht als auch im Kathodenrohr auf seine Luminescenz geprüft. In keinem Falle war irgendeine Veränderung gegenüber dem Ausgangsglas zu bemerken.

Entsprechend der oben angegebenen Arbeitshypothese wurden jetzt zur Anstellung des Vergleichs die oberen Momentanzustände in den krystallinen Stoffen bestimmt. Zunächst wurde das mit 0,1% Mangan aktivierte Metaborat untersucht. Seine Ab-

klingungszeit ist schon vorstehend (siehe Seite 40) angegeben worden. Nach freier Erregung im Schiffchen schnell in das auf 500° erhitzte Quarzrohr geschoben, strahlte es etwa 60 Sekunden lang in hellem grünen Licht. Derselbe Versuch bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt ergab Nachleuchtdauern von 90 Sekunden bei 425° und 7 Minuten bei 380°. Der obere Momentanzustand wurde zu etwa 500° bestimmt. Farbveränderung trat in dem Temperaturraum zwischen 500° und Zimmertemperatur nicht ein. Die Luminescenz behielt ihre intensiv grüne Färbung.

Die Untersuchung der zweiten luminescenzfähigen krystallinen Struktur, des Orthoborats, wurde an einem mit 0,5% Mn aktivierten Produkt vorgenommen. Nach freier Erregung zeigte sich eine orangerote Luminescenz von längerer Dauer. Nach Erregung in das auf 400° erhitzte Quarzrohr eingebracht, zeigte sich eine etwa 10 Sekunden währende orangerote Luminescenz, die dann von einer den Rest der Zeit (etwa 2 Minuten) ausfüllenden grünen Luminescenz abgelöst wurde. Der obere Momentanzustand dieses grünen Leuchtens wurde zu 480° bestimmt. Mit dem Absinken der Temperatur verstärkte sich die grüne Phosphorescenz, ohne zunächst ihre Farbe zu ändern. Bei einer Temperatur von 105° änderte sich die Farbe des Nachleuchtens sehr plötzlich in Gelb und verschob sich dann mit weiter sinkenden Temperaturen noch mehr in das längerwellige Gebiet, bis bei Zimmertemperatur wieder das ursprüngliche rotorange Leuchten erreicht wurde. Genau den gleichen oberen Momentanzustand bei 480° hatte das mit 0,1% Mangan aktivierte Metaborat, das bei 625° entglast worden war und ja auch nach den bisherigen Ergebnissen Orthoboratstruktur hat. Bei diesem trat ebenfalls bei 105° der Farbumschlag in Gelb ein, nur waren neben dem schneller abklingenden roten Leuchten auch noch einige Stellen grünen Nachleuchtens längerer Dauer vorhanden, die auf Metaborat zurückzuführen sind.

Die Erscheinungen, die beim hocherhitzten Pyroborat und bei 650° entglastem Metaborat auftraten, setzten sich aus den beim Meta- und Orthoborat festgestellten zusammen, waren also durchaus im Einklang mit den bezüglich ihrer Struktur gewonnenen Erkenntnissen.

Bis jetzt waren nur echte Gläser und vollständig krystalline Körper hinsichtlich ihrer Luminescenz untersucht worden. Nun zeigt aber gerade das Glas der Zusammensetzung $2ZnO \cdot B_2O_3$ im Gegensatz zum Metaboratglas die Eigenschaft, bei 600° ganz allmählich trübe zu werden. Diese Eigenschaft wurde benutzt, um die Übergänge von Glas zu Krystall hinsichtlich ihrer Luminescenzeigenschaften zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurde das mit 0,1% Mangan aktivierte Pyroboratglas in Form von Plättchen verschiedene Zeiten auf 600° erhitzt. Die an den so erhaltenen Präparaten vorgenommene Untersuchung hatte folgendes Ergebnis: Erst bei dem 3 Minuten lang erhitzten Glase, das nicht mehr klar, sondern nur noch durchscheinend war, konnten die ersten ganz schwachen Linien im Röntgendiagramm festgestellt werden. Es waren die Linien 40,2, 45,3 und 50,0, die, wie ein Vergleich mit dem Diagramm A75 (Tab. VII) ergibt, die Hauptlinien des bei 620° entglasten Produkts darstellen, also weder Ortho- noch Metaborat waren. Äußerlich sichtbare Trübung konnte dagegen schon an dem 70 Sekunden lang auf 600° erhitzten Glas festgestellt werden. Am empfindlichsten in bezug auf die Auffindung krystalliner Bestandteile erwies sich jedoch die Kathodofluorescenz [17]). Schon das nur 30 Sekunden lang erhitzte Glas zeigte eine gegenüber dem unerhitzten Produkt verstärkte orangefarbene Luminescenz begrenzter Stellen. Mit steigender Erhitzungsdauer verstärkte sich diese Luminescenz unter gleichzeitigem Auftreten eng begrenzter grün luminescierender Stellen. Die erst nur stellenweise auftretende Luminescenzverstärkung hatte sich bei dem 70 Sekunden auf 600° gehaltenen Präparat über die ganze Fläche des Glasplättchens ausgedehnt. Erst wenn die Entglasungstemperatur über 620° gesteigert wird, tritt durch das nun in größeren Mengen entstehende Orthoborat eine Intensitätssteigerung und eine gleichzeitige Farbverschiebung von Gelb nach Orange auf. Die Beobachtung der Phosphorescenz dieser teilweise rekrystallisierten Gläser bei höheren Temperaturen ergab folgendes Bild: Die vorher frei erregten und dann in das auf 400° erhitzte Quarzrohr eingebrachten Produkte zeigten eine nach längerer Entglasungszeit (bei 600°) längere Abklingdauer. Alle Körper zeigten zunächst ein orangefarbenes Leuchten, das schnell abklang und durch ein grünes Leuchten längerer Dauer abgelöst wurde. Die Bestimmung des oberen Momentanzustandes dieser Banden wurde an den verschiedenen Entglasungsprodukten nach dem oben beschriebenen Verfahren ausgeführt. Das 5 Minuten lang erhitzte Glas begann bei etwa 450° grünlich zu phosphorescieren, während die zwischen 120 und 70 Sekunden erhitzten bei 350° und der Rest und das nicht erhitzte Glas bei 300° mit grüner Phosphorescenz

17) Wie schon mehrmals (siehe u. a. S. 33), wurde auch hier wieder beobachtet, daß die Luminescenzerscheinungen ein viel empfindlicheres Bild von dem Auftreten krystalliner Struktur überhaupt oder einer bestimmten Krystallstruktur geben können, als dies die anderen Verfahren ermöglichen. Zu dem Zwecke der Erkennung der Krystallisation werden die Phosphoresccenzerscheinungen auch bereits benutzt (37).

begannen. Bei etwa 100° änderte sich die Luminescenzfarbe aller gemeinsam, und es trat das schon mehrfach erwähnte gelbe Leuchten auf. Selbstverständlich verstärkten sich hier wie in jedem Fall mit wachsender Entfernung von den oberen Momentanzuständen auch die Intensitäten und verlängerten sich die Nachleuchtdauern.

Bei der Anstellung des Vergleichs zwischen der Luminescenz der Gläser, der teilweise und der vollkommen entglasten Stoffe ergibt sich mit großer Deutlichkeit eine Gleichläufigkeit zwischen der Luminescenz des Orthoborats mit der des Glases und der teilweise entglasten Körper. Abgesehen von der viel geringeren Intensität des Leuchtens der nicht vollkommen krystallinen Stoffe zeigten die Gläser wie das Orthoborat bei Zimmertemperatur eine orangefarbene Phosphorescenz und eine Luminescenz im Kathodenrohr von gleicher Farbe. Bei etwa 110° hat diese orangerote Bande ihren oberen Momentanzustand, und es tritt bei höherer Temperatur eine grüne Hitzebande in Erscheinung, die beim Glas oberhalb 300°, beim Orthoborat oberhalb 480° und bei den nur teilweise entglasten Gläsern bei zwischen diesen beiden Werten liegenden Temperaturen nicht mehr anregbar ist. Das Metaborat zeigt im Gegensatz zum Glas und zum Orthoborat auch bei höheren Temperaturen nur das grüne Leuchten, das den gleichen oberen Momentanzustand hat wie die grüne Hitzebande des Orthoborats.

Theoretischer Teil

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse der Erscheinungen der Phosphorescenz, Kathodofluorescenz und Thermoluminescenz der verschiedenen krystallinen und glasigen Zinkborate gestatten es im Verein mit den Röntgenstrukturuntersuchungen, sich ein Bild zu machen sowohl von dem Einbau des Phosphorogens in das Grundmaterial als auch Schlüsse zu ziehen auf den inneren Aufbau der Zinkboratgläser.

A. Der Einbau des Mangans in das Zinkboratgitter

Zunächst: Wie erklärt sich die Tatsache, daß das Mangan hinsichtlich seiner luminescenzerzeugenden Wirkung die anderen angewandten Schwermetalle bei weitem überragt, ja daß diese so gut wie gar keine Wirkung im Zinkborat zeigen? Zunächst könnte man versuchen, die T i e d e sche Regel (33) über die Leuchtfähigkeit der Schwermetallatome im Wirtsgitter des Grundmaterials zur Deutung dieser Tatsachen heranzuziehen. Diese Gesetzmäßigkeit besagt, daß der Durchmesser des aktivierenden Schwermetalls kleiner sein soll als der Durchmesser des Metallatoms im Wirtsgitter. Die in Frage kommenden Metalldurchmesser in Ångströmeinheiten sind folgende: Zn 2,65 — Cu 2,55 Mn 2,58 — Ag 2,88 — Bi 3,10 — Pb 3,49. Der Regel nach müßten also sowohl Mangan als auch Kupfer gute Phosphorogene im Zinkborat sein im Gegensatz zu den drei anderen Schwermetallen mit größeren Atomdurchmessern. Während zwar die letztgenannten drei Metalle durch ihre nicht aktivierende Wirkung die Gültigkeit der Regel von Tiede auch für die Zinkboratluminophore wahrscheinlich machen, zeigt doch das Kupfer mit seinem von dem des Mangans nur um drei Hundertstel Ångström abweichenden Atomdurchmesser ein von diesem Phosphorogen so vollkommen abweichendes Verhalten, daß die obige Regel, die ja auch zunächst nur für die Sulfid- und Oxydluminophore aufgestellt worden war, anscheinend beim Zinkborat keine Gültigkeit hat. Vielmehr deuten die im Verhältnis zu anderen, z. B. den Sulfidluminophoren, um ein bis zwei Zehnerpotenzen höherliegenden

günstigsten Mangankonzentrationen und die selbst bei einem Gehalt von 10% und darüber nicht verschwindende Kathodofluorescenz darauf hin, daß bei den Zinkboraten ähnlich wie bei den Zinksilikaten andere Verhältnisse vorliegen. Besonders die bei so hohen Mangankonzentrationen noch kräftige Kathodofluorescenz läßt vermuten, daß eine Mischkrystallbildung zwischen dem Manganborat und dem Zinkborat eintritt. Sonst müßten nämlich so große Aktivatormengen, falls sie nur in die für die Aufnahme des Phosphorogens in Betracht kommenden Stellen des Grundgitters eingelagert wären, die Luminescenzfähigkeit nach allen bisherigen Erfahrungen zerstören. Es soll bei der vermuteten isomorphen Einlagerung vollkommen offen gelassen werden, wie groß der isomorph eingebaute und wie groß der aktivierende Anteil des Mangans ist. Ebenso soll hier auch nicht die Frage geklärt werden, ob das restliche Mangan den Hauptteil, also das dann isomorph eingebaute Mangan, nun auch wieder aktiviert.

Vorbedingung für eine Mischkrystallbildung ist außer annähernd gleichen Gitterabständen vor allen Dingen ähnlicher chemischer Aufbau zweier einen Mischkrystall bildenden Verbindungen. Diese Bedingung können von den untersuchten Aktivatoren das Silber und das Wismut wegen ihrer von der des Zinks abweichenden Wertigkeit nicht erfüllen. Vom Blei hat Guertler (34) zeigen können, daß es keine krystallinen Borate bildet, vom Kupfer, daß es unter den Präparationsbedingungen der Luminophore nur ein Cuprosequiborat bildet, während allein das Mangan die beiden hier in Frage kommenden Borate, das Ortho- und das Metaborat, bildet. So kann man wohl mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die besonders gute Leuchtwirkung des Mangans in den Zinkboraten auf einen mischkrystallmäßigen Einbau dieses Phosphorogens in das Grundmaterial zurückzuführen ist.

Diese Erkenntnisse zeigen große Ähnlichkeit mit den von Dobischek am mit Mangan aktivierten Zinkorthosilikat gemachten Beobachtungen. Die beim natürlichen, Mangan enthaltenden Zinksilikat, dem Willemit, nur sehr schwache Phosphorescenz bei guter Fluorescenz führte Dobischek zu der Folgerung, daß vollkommene Isomorphie, wie sie durch die natürliche Bildung des Willemits gegeben ist, die Phosphorescenzfähigkeit stark beschränkt. Dobischek versuchte nun, diesen natürlichen Vorgang durch langdauernde Erhitzung seines gut phosphorescierenden synthetischen, mit Mangan aktivierten Silikates nachzuahmen. Es zeigte sich, daß diese Wärmebehandlung die Phosphorescenz stark

herabgesetzt, während die Fluorescenz erhalten bleibt. Diese Wirkung der Erhitzung ist auf den Ausgleich der Gitterspannungen zurückzuführen.

Der Versuch von Dobischek wurde auch am Zinkborat ausgeführt. Es ergab sich, daß ein 7 Stunden auf 700° erhitztes, mit Mangan aktiviertes Metaborat die gleiche Fluorescenz zeigte wie ein nur eine Stunde auf diese Temperatur erhitztes Produkt, während die Phosphorescenz stark herabgemindert war. Noch stärker abgeschwächt war die Phosphorescenz eines drei Tage auf 900° erhitzten Metaborats gegenüber dem nur eine Stunde auf diese Temperatur erhitzten Präparat, während auch hier die Fluorescenz die gleiche geblieben war. Somit lassen sich die von Dobischek am Zinksilikat hinsichtlich des Einbaus des Mangans gewonnenen Erkenntnisse auch auf das Zinkborat übertragen.

B. Die Phosphorescenz der Gläser

Im Gegensatz zu den stets intensiv leuchtenden krystallinen Körpern zeigten die im Rahmen dieser Arbeit ebenso wie die von anderen Forschern untersuchten Gläser [18]) meist gar keine Phosphorescenz und nur schwache Fluorescenz. Diese Beobachtungen stehen in vollkommenem Einklang mit der herrschenden Theorie vom Wesen der Luminescenz (35, 36). Im Innern des Krystalls besteht ein von Ort zu Ort regelmäßig wechselndes elektrisches Feld. Doch zeigt sich nach den Grundsätzen der Quantenmechanik, daß die Energiebeträge, die ein sich längs einer Atomreihe bewegendes Elektron bei Erregung erlangt, nicht kontinuierlich verteilt sind. Es gibt vielmehr in jeder Gitterebene eine Anzahl erlaubter Energiebänder, nur innerhalb deren das Elektron kontinuierlich sich ändernde Energiebeträge annehmen kann, und diese trennend, verbotene, in denen keine Energiestufen vorkommen. Doch kann das Elektron, falls ihm von außen genügend Energie zugeführt wird, diese nicht erlaubten Bänder überspringen.

Die Fluorescenz hat man sich nun so zu erklären, daß ein Elektron durch Absorption eines Lichtquants soviel Energie gewinnt, daß es über das schmale verbotene Band gehoben wird und durch äußere Einflüsse (Wärmebewegung, Ultrarotstrahlung) unter Aussendung der Fluorescenzstrahlung dann wieder in seine niedrigste Energiestufe zurückkehrt. In Fremdstoffleuchtmassen hat

18) Zusammenstellungen von Arbeiten, die sich mit der Luminescenz der Gläser beschäftigen, finden sich in den Arbeiten von Dobischek (5) und Wiehr (37).

man sich noch ein oder mehrere Teilbänder in das verbotene Band eingebaut zu denken, die bewirken, daß das Elektron schon bei Zufuhr geringerer Energie das höhere Band erreichen kann. Liegen diese Teilbänder nun sehr weit auseinander, so kann Phosphorescenz auftreten, da das Elektron zur Rückkehr von dem energiereicheren in den energieärmeren Zustand beträchtliche Zeit braucht.

Ganz gleich wie man sich nun den inneren Aufbau des Glases vorstellen will, ein geordnetes regelmäßiges Gitter wie der Krystall hat es auf keinen Fall [19]). Daher sind auch durchlaufende erlaubte Energiebänder und eine Wanderung des Elektrons ausgeschlossen. Es kann also das echte Glas kein Nachleuchten zeigen. Das Elektron könnte höchstens in nächster Nähe seines Mutteratoms kleine Energiebeträge aufnehmen, ein wenig gehoben werden und dann unter Strahlungsabgabe sofort wieder zu ihm zurückkehren. Dies steht auch im Einklang mit der allgemein nur schwachen [20]) Fluorescenz der Gläser.

Das dagegen an einzelnen Gläsern auftretende Nachleuchten hat schon Dobischek und Wiehr zu der Annahme geführt, daß in diesen Gläsern Krystallite vorhanden sein müßten. Doch ist es bisher noch nicht gelungen, die Krystallite einwandfrei nachzuweisen.

Unter diesen Umständen glaubt W e y l (38), daß es unbegründet sei, aus der Tatsache einer Phosphorescenz auf eine mikrokrystalline Struktur dieser Gläser zu schließen. Er belegt diese Behauptung mit Versuchen, die er an Modellgläsern vom Typ des Styrols und der Metacrylsäure anstellte. Er aktivierte diese Gläser, die, wie zuzugeben ist, sicher keine Krystallisationszentren enthalten, mit Spuren organischer Farbstoffe, wie z. B. Dimethylnaphteurodin, und erhielt Fluorescenzerscheinungen. Bei Verwendung hochkondensierter Produkte war sogar ein sekundenlanges sehr helles Nachleuchten zu beobachten. Hierzu soll folgendes gesagt sein: Die Weylschen organischen Gläser stellen sogenannte Organophosphore dar, deren Aufbau von dem der anorganischen Luminophore völlig abweicht. Es ist schon von W i e d e -

19) Über ein neues Verfahren zur Erschließung der Glasstruktur aus Fluorescenzbeobachtungen, das sog. „Linienfluorescenzverfahren", siehe: Tomaschek und Deutschbein, Glastechnische Ber. **16** (1938) 155.

20) Sehr hell fluorescierende Gläser vom Typ des Uranylglases gehören nicht hierher, da sie einen völlig anderen, mehr den Organophosphoren ähnlichen, Aufbau haben. In diesen Gläsern ist nämlich nicht die gesamte Struktur (Aktivator + Grundmaterial) Träger der Luminescenz und ihre einzelnen Bestandteile für sich luminescenzunfähig, sondern die Uranylgruppe ist der alleinige Träger der Luminescenz, da auch die reinen krystallisierten Uranylverbindungen sehr starke grüne Fluorescenz zeigen.

mann (39) und von G. C. Schmidt (40) beschrieben worden, daß organische Moleküle bei Einbettung in glasige Grundmaterialien zur Luminescenz gebracht werden können. Später haben Carelli und Pringsheim (41) festgestellt, daß mit steigender Viscosität des „Lösungsmittels" die Fluorescenz in Phosphorescenz übergeht, so daß man bei diesen Organophosphoren den glasigen Zustand geradezu als Bedingung zur Erzielung guter Phosphorescenz annehmen muß. Somit sind die organischen Gläser als Modellsubstanzen zur Deutung der in den anorganischen Gläsern auftretenden Luminescenzerscheinungen nicht sehr geeignet.

Es soll nun im folgenden versucht werden, mit Hilfe des an den Zinkboratgläsern gewonnenen Beobachtungsmaterials Aussagen über das etwaige Vorhandensein von Krystalliten im Glas zu machen.

Zunächst sei festgestellt, daß die mit Mangan aktivierten Gläser der Zusammensetzung des Meta- und Pyroborats in jedem Falle genau die gleiche Luminescenzfarbe haben wie das mit Mangan aktivierte krystalline Zinkorthoborat. Zweitens zeigt das wegen seiner im Vergleich zum Metaboratglas erheblich kräftigeren Luminescenz hauptsächlich untersuchte Pyroboratglas mit 0,1% Mn den gleichen bei 100 bis 105° liegenden Umwandlungspunkt hinsichtlich seiner Luminescenzfarbe wie das Orthoborat. Weiterhin zeigen sowohl das Glas als auch der krystalline Körper die grüne Hitzebande. Daß diese beim Glas nicht den gleichen oberen Momentanzustand zeigt, läßt sich mit der geringen Intensität der Glasluminescenz erklären. Man kann also sagen, daß der obere Momentanzustand der grünen Bande des Glases auch bei etwa 500° liegt, daß er nur infolge mangelnder Intensität der Luminescenz bei dieser Temperatur auf die oben beschriebene Weise nicht mehr beobachtet werden kann. Eine Bestätigung diesr Annahme gibt die Beobachtung, daß sich mit steigenden Erhitzungszeiten der Gläser auch der obere Beginn der grünen Phosphorescenz nach höheren Temperaturen verschiebt. Man kann es also somit als erwiesen betrachten, daß bei der Rekrystallisation der Gläser keine Veränderung der Art der Luminescenz auftritt, sondern nur eine Intensitätserhöhung des gleichen schon vorhandenen Leuchtens. Es zeigt das Pyroboratglas die Luminescenz des Orthoborats, was die Anwesenheit geringer Mengen von Krystalliten dieser Struktur im Glas wahrscheinlich macht. Die Krystallmengen, die man in den phosphorescierenden Gläsern als vorhanden annehmen kann, sind natürlich sehr gering, da die Krystallisation sich röntgenographisch nicht nachweisen läßt. Wie Wiehr (37) schreibt, beträgt die Menge an Krystallen, die in einem Glas mindestens vorhanden sein muß,

um röntgenographisch erfaßbar zu sein, etwa 2 bis 3 Gewichtsprozente. Eine solche Menge ließe sich gut in Beziehung setzen zu der Intensität der Glasluminescenz im Vergleich zu der der krystallinen Produkte.

Die kräftigere Phosphorescenz, die das Pyroboratglas dem Metaboratglas gegenüber aufweist, wäre demnach als Vergrößerung des krystallinen Anteils aufzufassen. Diese Annahme gewinnt noch dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß entsprechend einer Vermutung von Wiehr das Pyroboratglas sich auch leichter entglasen läßt als das Metaboratglas. Wiehr vertrat nämlich die Ansicht, daß die nachleuchtenden Gläser infolge ihres Gehalts an amikroskopischen Krystalliten relativ leicht zur Entglasung neigen müßten.

Die vorstehenden Ergebnisse führen zu folgender Deutung der Luminescenz von Gläsern:

Die schwache Fluorescenz kommt möglicherweise den echten Gläsern selbst zu, während die Phosphorescenz den in ihnen enthaltenen Krystalliten oder ihren Vorstufen zuzuschreiben ist. Die bei Erhitzung auf etwa 400° auftretende Thermoluminescenz ist nichts anderes als die Hitzeaustreibung der gesamten Lichtsumme der phosphorescenzfähigen Krystallite, deren Dauerleuchten bei niederer Temperatur infolge der großen „Verdünnung“ nur schwach sichtbar ist [21]).

21) Die Richtigkeit dieser Deutung hinsichtlich der Thermoluminescenz wird noch dadurch erhärtet, daß Cohn (6) für seine Glasthermoluminescenz einen fast um das Zehnfache niedrigeren Wert für günstigste Mangankonzentration als für die Fluorescenz fand. Dieses Verhältnis ist aber das gleiche, wie es in der vorliegenden Untersuchung für Phosphorescenz und Fluorescenz der krystallinen Körper gefunden wurde.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat es sich zur Aufgabe gemacht, die Lumineszenzerscheinungen der krystallinen und der glasigen Körper des Systems Zinkoxyd-Borsäure zu untersuchen.

Hinsichtlich der krystallinen Stoffe führte die Untersuchung zu folgendem Ergebnis:

1. Die aus höchstgereinigten Ausgangsstoffen hergestellten Zinkborate zeigten immer noch schwache Lumineszenzerscheinungen, die man somit dem reinen Körper zuschreiben kann.

2. Von den untersuchten Schwermetallen hat sich allein das Mangan als lumineszenzchemisch wirksam erwiesen; mischkrystallmäßiger Einbau in das Grundgitter wird hier wahrscheinlich gemacht. Als günstigste Konzentrationen wurden 0,1% für die Phosphoreszenz und 1% für die Fluoreszenz festgestellt.

3. Von den auftretenden Krystallstrukturen haben sich als lumineszenzfähig nur das Zinkorthoborat und Zinkmetaborat erwiesen; die innerhalb des Systems auftretenden Lumineszenzfarben sind diesen beiden Krystallarten oder einer Mischung von ihnen zuzuschreiben.

4. Versuche zur Verschiebung der Emissionsbanden der Zinkboratluminophore durch Einbau von Cadmium- und Berylliumoxyd führten zu keinem Ergebnis.

Hinsichtlich der glasigen Stoffe führten die Versuche und die daran angeschlossenen Überlegungen zu folgenden Ergebnissen:

1. Bei der Rekrystallisation der Gläser tritt in jedem Falle zuerst als lumineszenzmäßig allein wirksame Struktur das Orthoborat auf. Das Metaborat entsteht erst bei höheren Temperaturen.

2. Die denen der Krystalle gleichenden, nur in der Intensität abweichenden Lumineszenzeigenschaften der Gläser führen dazu, in diesen Krystallite oder Vorformen hauptsächlich des Orthoborats anzunehmen, die jedoch röntgenographisch nicht erfaßbar sind.

3. Die schwache Fluoreszenz wird als möglicherweise dem echten Glas zukommend angenommen; sämtliche Phosphoreszenzerscheinungen werden jedoch den in ihm enthaltenen Krystalliten zugeschrieben.

Schrifttum

1. E. Tiede und A. Schleede: Ztschr. Elektrochem. **29** (1923) 304
2. E. Tiede und H. Tomaschek: Ztschr. Elektrochem. **29** (1923) 303
3. A. Schleede und H. Ganzckow: Ztschr. physikal. Chem. **106** (1923) 37
4. P. Lenard: Sitzungsberichte Heidelbg. Acad. 1918. 11. Abh. S. 20 Anm. 375
5. D. Dobischek: Dissertation, Berlin 1934
6. B. E. Cohn: Journ. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 953
7. O. Deutschbein: Ann. Physik (5) **14** (1932) 732
8. R. Brill: Angew. Chem. **51** (1938) 277
9. D. Beischer: Ztschr. Elektrochem. **44** (1938) 375
10. M. Curie: Compt. rend. Acad. Sciences **203** (1936) 996
11. M. Curie: Compt. rend. Acad. Scienses **204** (1937) 352
12. D. H. Kabakjan: Physical Rev. (2) **51** (1937) 365
13. R. Pâris und P. Monval: Compt. rend. Acad. Sciences **202** (1936) 2075
14. Electrical and Musical Ind. Hayes: E. P. 410159 und D. P. 651400
15. S. T. Henderson, Iver (England): E. P. 475582
16. C. Mazzetti und F. de Carli: Gazz. chim. Ital. **56** (1926) 19
17. F. de Carli: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. **5** (1927) 41
18. Farnsworth Television Co. San Francisco: A. P. 2056545
19. F. O. Doeltz und C. A. Graumann: Metallurgie **3** (1906) 212, 233
20. H. Gruhl: Dissertation, Berlin 1923
21. A. Schleede und H. Gruhl: Ztschr. Elektrochem. **29** (1923) 411
22. General Electric Co. London: E. P. 469731
23. R. Berg: Ztschr. analyt. Chem. **71** (1927) 171
24. M. Mc. Culloch: Journ. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 2650
25. A. Karl: Compt. rend. Acad. Sciences **194** (1932) 1743
26. T. B. Perkins und H. W. Kaufmann: Proc. Inst. Radio Eng. **23** (1935) 1324
27. A. Schleede: Angew. Chem. **50** (1937) 908
28. St. H. Webster und L. M. Dennis: Journ. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 3233
29. R Tomaschek und O. Deutschbein: Ann. Physik (5) **16** (1933) 939
30. K. Kamm: Ann. Physik (5) **30** (1937) 333
31. S. Rothschild: Ztschr. Physik **108** (1937) 24
32. General Electric Co. New York: A. P. 2103085
33. E. Tiede und E. Weiß: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 364
34. W. Guertler: Dissertation, Göttingen 1904
35. N. F. Mott und H. Jones: Theory of the properties of metals and alloys, Oxford 1936
36. C. Zener: Proceed. Roy. Soc. London **145** (1934) 523
37. H. Wiehr: Sprechsaal **70** (1937) 146
38. W. Weyl: Sprechsaal **70** (1937) 578
39. E. Wiedemann: Wied. Ann. **34** (1888) 479
40. G. C. Schmidt: Ann. Physik **58** (1896) 102
41. A. Carelli und P. Pringsheim: Ztschr. Physik **18** (1923) 321

Vorliegende Untersuchung wurde im Privatlaboratorium des Herrn Professor Dr. E. Tiede im Chemischen Institut der Universität Berlin angefertigt und im Mai 1938 abgeschlossen.

Herrn Professor Dr. Tiede bin ich für die Anregung zu dieser Experimentalarbeit und für die dauernde freundliche Unterstützung im Verlauf derselben zu bleibendem Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Am 20. November 1914 wurde ich, Herbert Heinrich Friederich, als Sohn des Chemikers Dr. phil Ernst Friederich und seiner Ehefrau Else geb. Schmid, zu Berlin-Schöneberg geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Ich besuchte nach dreijähriger Vorschulzeit ab Ostern 1924 das Herder-Reformrealgymnasium in Charlottenburg und legte dort Ostern 1933 meine Reifeprüfung mit dem Ergebnis „gut" ab. Zur gleichen Zeit trat ich in die SA. der NSDAP. ein, der ich auch heute angehöre. Mit Beginn des Sommersemesters 1933 belegte ich naturwissenschaftliche Vorlesungen an der Universität Berlin. Im Wintersemester 1933/34 begann ich mit den praktischen Arbeiten im Chemischen Institut, wo ich auch im November 1935 das erste und im Juni 1936 das zweite Verbandsexamen ablegte. Im Wintersemester 1936/37 begann ich mit meiner Doktorarbeit, die ich nur im Sommer 1937 zur Ableistung meines Wehrdienstes auf zwei Monate unterbrach.